

Organische Heteroschichten

Untersuchung der Wechselwirkung organischer Moleküle auf
metallischen Oberflächen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der
Universität Duisburg-Essen
Fachbereich Physik

von

Herr Dipl.-Phys. Thorsten Wagner
geboren am 13.07.1974 in Westerholt jetzt Herten

Dekan des Fachbereich Physik :
Prof. Dr. Rolf Möller

Gutachter:

1. Prof. Dr. Rolf Möller
2. Prof. Dr. Andreas Wucher

eingereicht am:	25. Januar 2006
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Mai 2006

Abstract

As displays in cell phones, computers and cameras organic semiconductors are all around in today's world. Although or better because of their successful applications there is still the fundamental need to study how the molecules interact with the substrate or with other molecules. This work presents experiments on homogeneous and heterogeneous layers which have been carried out by means of scanning tunneling microscopy (STM) and thermal desorption spectroscopy (TDS). The thin films have been prepared in ultra high vacuum by molecular beam epitaxy of the organic pigments copper phthalocyanine (CuPc) and 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) onto a Cu(111) surface. The following analysis was carried out *in situ*.

For the first layer of PTCDA a simple superstructure (inline phase) and a second commensurate structure for which a (4×5) supercell is coincident to the copper lattice are found. For samples with coverage higher than three layers and after annealing by a linear temperature ramp (1 K/s) up to about 510K crystallites have been imaged with molecular resolution of the top layer and the facets. These STM images allow to determine the shift of the layers and the reconstruction of the three dimensional structure of the crystallites. The crystallites also lead to an additional peak in the thermal desorption spectra. Simulations of these spectra give information about the distribution of size.

Within the first monolayer of CuPc on Cu(111) two structures were identified by STM. The difference between these two phases is only a rotation of the molecules within the unit cell. The model of the adsorption geometry presented in this work is compared to LEED measurements in the literature.

To study the interaction between CuPc and PTCDA mixed layers have been prepared. These monolayers contain CuPc as well as PTCDA. The heterogeneous system CuPc/PTCDA allows the identification of at least four mixed phases. In this context also first spectroscopic measurements have been carried out by STM.

Keywords:

scanning tunneling microscopy (STM), thermal desorption spectroscopy (TDS), 3,4,9,10 perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA), copper phthalocyanine (CuPc), Cu(111)

Zusammenfassung

Als Computer- und Handy-Displays haben organischen Halbleiter Einzug in unseren Alltag gehalten. Trotz oder gerade wegen der bereits realisierten Anwendungen besteht das grundlegende Bedürfnis, die genauen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Molekül und Substrat sowie Molekül und Molekül zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) und der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) an homogenen und heterogenen Molekülschichten durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden dünne Schichten der beiden Pigmente Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) und 3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäuredianhydrid (PTCDA) mittels Molekularstrahlepitaxie auf einer Cu(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum präpariert und *in situ* untersucht.

Die erste Lage PTCDA adsorbiert in einer einfachen Überstruktur (*inline*-Phase) und einer kommensurablen Struktur, deren (4×5) -Superzelle erst koinzident zum Kupfer-Gitter ist. Ab einer Bedeckung von drei Monolagen und nach dem Hochheizen der Probe mit 1 K/s bis ca. 510 K konnten für PTCDA Nanokristallite beobachtet werden. Deren dreidimensionale Struktur wurde mit dem STM aus dem Versatz der Lagen in den Kristallitflanken bestimmt. In den Thermo-Desorptionsspektren konnten die PTCDA-Kristallite als separater Peak nachgewiesen werden. Die Simulation der Spektren erlaubt es, Rückschlüsse auf die Größenverteilung der Kristallite zu ziehen.

Für die erste Monolage CuPc auf Cu(111) war es möglich, zwei verschiedene Strukturen mit dem STM zu identifizieren. Diese unterscheiden sich nur durch eine Drehung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle. Ein Strukturmodell wurde entwickelt und LEED-Messungen aus der Literatur gegenübergestellt.

Die Wechselwirkung zwischen CuPc und PTCDA wurde anhand von so genannten Mischschichten untersucht. Diese Monolagen bestehen sowohl aus CuPc als auch PTCDA. Für das heterogene System CuPc/PTCDA wurden vier verschiedene Mischphasen nachgewiesen. Erste tunnelspektroskopische (STS) Messungen an den Mischphasen werden ebenfalls präsentiert.

Schlagwörter:

Rastertunnelmikroskopie (STM/STS), Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), 3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäuredianhydrid (PTCDA), Kupfer-Phthalocyanin (CuPc), Cu(111)

Danksagung

Als der Astronaut Armstrong seinen Fuß auf den Mond setzte, sagte er: „Ein kleiner Schritt für einen Menschen, aber ein großer Sprung für die Menschheit.“ Damit schloss er alle Menschen, die vor ihm gelebt hatten, in seine Empfindung beim ersten Schritt auf dem Mond mit ein. Dass er ihn tun konnte, war ja nicht nur sein Verdienst und das seiner Zeitgenossen.

Zitat aus „Sofies Welt“ von Jostein Gaarder

An erste Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Rolf Möller für Übernahme der Betreuung dieser Doktorarbeit danken. Herr Möller hatte nicht nur den richtigen Riecher, als er das Thema zu dieser Arbeit vergab, sondern war auch immer wieder im Labor präsent, wenn es darum ging, die Performance des STMs zu verbessern.

Das Ehrenamt des Zweitgutachters hat freundlicherweise Prof. Dr. Andreas Wucher übernommen.

Ein großer Dank gebührt auch Amin Bannani, Christian Bobisch, (Blitzkorrekturleser) Markus Fendrich und Hatice Karacuban, deren Diplom- bzw. Staatsexamensarbeit ich während meiner Zeit als Doktorand betreute. Ohne ihren Fleiß und ihrer Hartnäckigkeit wären die umfangreichen Experimente nicht möglich gewesen.

Mit Bastian Weyers hatte ich vor allem abends so manche hitzige Diskussion bezüglich der Weiterentwicklung der Messsoftware GXSM – ganz zum Leidwesen seiner Frau Sandra und Tochter Sarah. Wichtig war mir aber nicht nur die berufliche Freundschaft: Mit Familie Weyers habe ich viele Abende im Kino verbracht und so manchen Urlaub genossen.

Einen Karton voll Schokolade hat Ramona Nünthel verdient, die als Korrekturleserin für die Einhaltung der DIN-Normen gekämpft hat. Tobias Kunstmann kam dagegen nicht immer mit dem Lesen nach – kein Wunder: Hatte er doch während des Zusammenschreibens meinen Betreuerjob im AP übernommen, so dass sich die Protokolle nun auf seinem Schreibtisch

stapelten. Übrigens ist den beiden auch zu verdanken, dass diese Arbeit keine Anzeichen einer Revolution enthält. – Oje, jetzt hat sich das Wort doch wieder eingeschlichen.

Nicht denkbar wäre diese Arbeit gewesen, ohne die „technische“ Unterstützung von Helmut Müntz, Willy Platz und Detlef Utzat. Egal ob „nur“ ein marodes Kabel im Rack des ESCA-Lab oder eine gefressene Schraube den Fortgang der Experimente bedrohten, auf die drei war Verlass, wenn Not am Mann war.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich die anderen Mitglieder und Ehemaligen der Arbeitsgruppe Möller, die für ein sehr kollegiales Klima sorgten: Hermann Nienhaus, Alfred Knops, David Krix, Winfried Lagenkamp, Reinmar Läuter, Manfred Matena, Dominik Paulkowski, Hildegard Pötter, Katharina Sauthoff, Andreas Schlarp und Lukas Spickermann (†23.10.2005). Grillen auf dem Parkplatz, Fussball im Sommer oder Horrorwichteln während der Weihnachtsfeier sorgten für ein freundschaftliches Klima innerhalb der Arbeitsgruppe.

Eine besondere Unterstützung außerhalb der Universität fand ich bei meiner Familie, die meinen Launen aushalten musste und mich oft daran erinnerte, dass ein Physikstudium auch ganz praktisch ist, wenn ein Elektrogerät einmal wieder seinen Geist aufgegeben hat. Ein besonderes Dankeschön geht an Thomas Günther, der mir die gedruckten Exemplare dieser Arbeit zur Verfügung stellt.

Trotz der spitzfindigen Sticheleien – hätte ich doch bloß nie erzählt, dass ich mit einer Spitze auf Oberflächen rummache – lenkte mich die Freundschaft zu Guido Warhof, Roswita Pietsch, Oliver Carl und der großen Familie der Kiter und Fanø-Fahrer von der Frustration beim Schreiben dieser Arbeit ab. Wir sehen uns dann am Strand . . .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Techniken	3
2.1	Rastertunnelmikroskop	3
2.1.1	Tunneleffekt	4
2.1.2	Modell von Tersoff und Hamann	5
2.1.3	Rastertunnelspektroskopie	10
2.1.4	Verallgemeinerter Tunnelprozess	11
2.2	Thermische Desorptionsspektroskopie	13
2.2.1	Adsorptionsprozess	14
2.2.2	Desorptionsprozess	15
2.2.3	Experimentelle Umsetzung	26
2.3	Aufbau des Experiments	26
2.3.1	Konstanzer STM	29
2.3.2	ESCA-Lab	34
3	Die untersuchten Systeme	38
3.1	Das Substrat: Cu(111)	38
3.2	organische Halbleiter	40
3.2.1	PTCDA	41
3.2.2	CuPc	48
4	Wachstum homogener Schichten	55
4.1	PTCDA	55
4.1.1	Mengenkalibrierung	56
4.1.2	Dünne PTCDA-Schichten	64
4.1.3	Dicke Schichten und Kristallite	83
4.1.4	TDS-Experimente	99
4.2	CuPc	126
4.2.1	Mengenkalibrierung	126
4.2.2	Monolage CuPc	128

5	Wachstum heterogener Schichten	138
5.1	Mischschicht PTCDA/CuPc auf Cu(111)	139
5.1.1	Präparation der Mischschichten	139
5.1.2	Charakterisierung der Mischschichten	141
5.1.3	Variation des Mischungsverhältnisses	154
5.1.4	Spektroskopie	158
6	Zusammenfassung und Ausblick	166
6.1	Zusammenfassung	166
6.1.1	PTCDA auf Cu(111)	166
6.1.2	CuPc auf Cu(111)	168
6.1.3	Mischschicht CuPc/PTCDA auf Cu(111)	169
6.2	Ausblick	170
A	Abkürzungen	183
B	Naturkonstanten	184

Kapitel 1

Einleitung

Neben der Gentechnik gehört die Nanotechnologie zu den Schlüsseltechnologien, die unser Leben im 21. Jahrhundert prägen werden. Dieser Begriff umschließt weit gefasst die Präparation und Charakterisierung von Strukturen mit einer Genauigkeit bzw. Größe im Bereich einiger Nanometer. Die Nanotechnologie ist ein gutes Beispiel für das interdisziplinäre Zusammenwirken von Biologie, Chemie, Physik und Ingenieurtechnik. Als das Analyse- und Manipulationswerkzeug schlechthin haben sich dabei die verschiedenen Rastersondenmikroskope etabliert. Gerd Binnig und Heinrich Rohrer lösten 1981 durch die Präsentation des ersten Rastertunnelmikroskops [1, 2, 3, 4] eine rasante technologische Entwicklung aus. Die beiden Wissenschaftler des IBM-Forschungszentrums im schweizerischen Rüschlikon wurden zusammen mit Ernst August Ruska¹ für ihre Pionierarbeit auf dem Gebiet der hochauflösenden Mikroskope 1986 mit dem Physik-Nobelpreis ausgezeichnet.

Die Nanotechnologie ist nicht nur die Fortsetzung der Miniaturisierung (*top-down*-Prozess) der Mikrotechnik bzw. -elektronik. Sie versucht vielmehr auch in einem *bottom-up*-Prozess funktionale Strukturen aus einzelnen Atomen und Molekülen aufzubauen. In diesem Zusammenhang spielen die Selbstorganisation von Molekülen und deren gezielte Manipulation durch Rastersondenmikroskope eine große Rolle.

Organischen Molekülen kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu: Als Bausteine der Nanotechnologie lassen sie sich gezielt von Chemikern herstellen und mit gewünschten Eigenschaften versehen. Gleichzeitig entsteht aber ein großer Bedarf an einem grundlegenden Verständnis der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und ihrer Umgebung. Grenzflächen stehen dabei besonders im Mittelpunkt des Interesses von Physikern

¹Ernst August Ruska (1906 - 1988) war maßgeblich an der Weiterentwicklung der Elektronenoptiken innerhalb der Elektronenmikroskopie beteiligt.

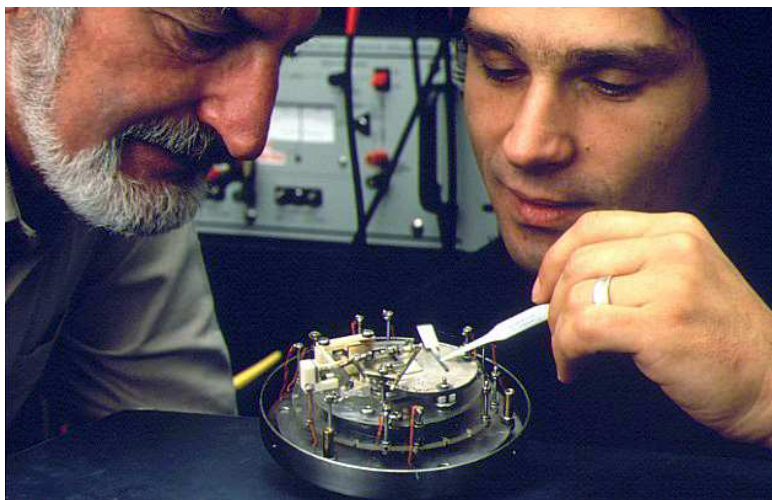


Abbildung 1.1: Heinrich Rohrer und Gerd Binnig - Entwickler des Rastertunnelmikroskops und Nobelpreisträger des Jahres 1986.

und Ingenieuren, da sie wesentlich für die Ladungsgeneration und den Ladungstransport sind.

Die vorliegende Arbeit geht nun speziell der Frage nach, wie die organischen Moleküle CuPc und PTCDA auf der Kupferoberfläche wechselwirken. Zur Analyse der homogenen und heterogenen Molekülfilme wurde die Rastertunnelmikroskopie sowie die Thermische Desorptionsspektroskopie eingesetzt. Die physikalischen Grundlagen beider Techniken werden in Kapitel 2 zusammen mit anderen experimentellen Details beschrieben. Eine Darstellung der wesentlichen Eigenschaften des Substrats, einer Cu(111)-Oberfläche, sowie der beiden verwendeten organischen Pigmente CuPc und PTCDA erfolgt dann im Kapitel 3. Im Kapitel 4 wird das Wachstum homogener Schichten charakterisiert. Dabei wird auf die Strukturen der ersten und zweiten Lage CuPc bzw. PTCDA auf Cu(111) eingegangen. Im Fall von PTCDA konnten auch dickere Schichten untersucht werden. Diese sind insbesondere von Interesse, da sie Nanokristallite bilden. Im Zusammenhang mit der Diskussion der Thermo-Desorptionssmessungen wird in diesem Kapitel auch ein Modell des Kristallitwachstums entwickelt. Heterogene Systeme, bei denen sequentiell CuPc und PTCDA innerhalb einer Schicht präpariert wurden, sollen in Kapitel 5 ausführlich dargestellt werden. Neben der Geometrie der Mischphasen wurde auch deren elektronische Struktur durch tunnelspektroskopische Messungen untersucht.

Kapitel 2

Experimentelle Techniken

2.1 Rastertunnelmikroskop

Das Rastertunnelmikroskop¹ gliedert sich in die Gruppe der so genannten Rastersondenmikroskope ein. Ihnen gemeinsam ist, dass eine Sonde, z.B. eine sehr feine Metallspitze, über die Probe in X- und Y-Richtung gerastert wird.

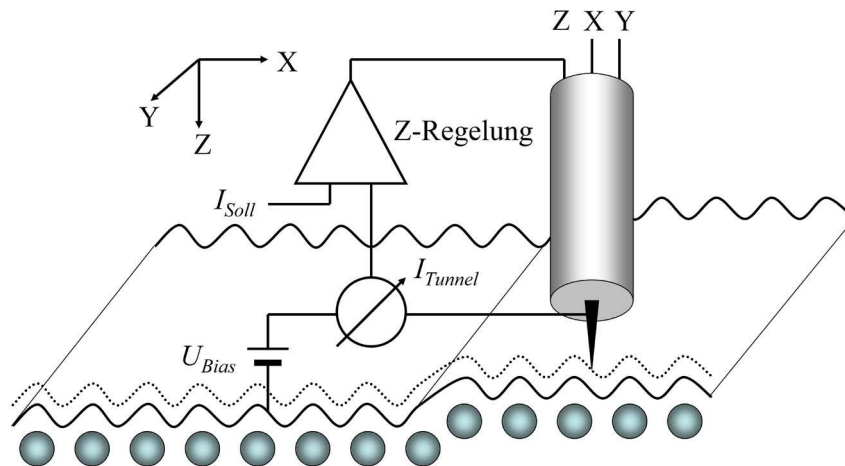


Abbildung 2.1: Beim Rastertunnelmikroskop rastert ein Piezoröhrchen (Tubescanner) die Probe in X- und Y-Richtung ab, während eine Regelung die Tunnelspitze in Z-Richtung so nach fährt, dass der Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze konstant bleibt.

Durch das Prinzip des Abtastens der Probe (siehe Abbildung 2.1) unter-

¹In der deutschsprachigen Literatur ist die Abkürzung RTM gebräuchlich. Eingebürgert hat sich aber auch die Abkürzung STM, die sich von der englischen Bezeichnung *scanning tunneling microscope* ableitet.

scheiden sich die Rastersondentechniken grundlegend von anderen Mikroskopen, die gleichzeitig das Bild der gesamten Probe aufnehmen. Die Sonde – im Extremfall ein einzelnes Atom – erlaubt dabei eine Auflösung, die im Wesentlichen mit der Größe der Sonde skaliert. Die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe muss in diesem Fall in der Nahfeldnäherung betrachtet werden. Der Abbildungsmechanismus konventioneller optischer Mikroskope wird dagegen in der Fernfeldnäherung beschrieben. Hierbei müssen Beugungseffekte mitberücksichtigt werden, die nur eine Auflösung bis zur halben Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlung (Abbé-Grenze) zulassen.

Die durch den piezoelektrischen Effekt verwirklichte Positionierung der Sonde erlaubt eine Reproduzierbarkeit auf atomarer Skala. Der wesentliche Unterschied zwischen den verschiedenen Rastersondentechniken besteht in der Regelung des Abstandes zwischen Spitze und Probenoberfläche. Im Fall des Tunnelmikroskops nutzt man den Tunneleffekt (siehe hierzu Abschnitt 2.1.1) aus. Hierbei wird meist durch eine Regelelektronik die Spitze in Z-Richtung so nachgeführt, dass der gemessene Tunnelstrom konstant bleibt. Diese Betriebsart wird allgemein als *constant current* bezeichnet.

Bei der Abstandsregelung können unter anderem auch van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Atomen der Spitze und der Probe ausgenutzt werden. In diesem Fall handelt es sich um ein Rasterkraftmikroskop².

Die atomare Auflösung macht das Rastertunnelmikroskop zum unverzichtbaren Werkzeug der Oberflächenanalytik. Durch die direkte Abbildung der Oberfläche steht es als weiteres Instrument zur Strukturanalyse neben der Beugung langsamer Elektronen (LEED) und der Beugung von Röntgenstrahlung (XRD). Ein weiterer Vorteil ist, dass das STM auch lokale Spektroskopie am Elektronensystem der Oberfläche (siehe Abschnitt 2.1.3) erlaubt. Damit ergibt sich ein deutlicher Vorteil gegenüber eher globalen Methoden wie der Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS).

2.1.1 Tunneleffekt

In der klassischen Physik gilt, dass ein Teilchen der Masse m eine Potentialbarriere ϕ nur dann überwinden kann, wenn seine Gesamtenergie E höher als die der Barriere ist. Dies stimmt in der Quantenmechanik nicht mehr. Abhängig von der Höhe der Barriere ϕ und deren Breite d gibt es eine Wahrscheinlichkeit P , die Barriere zu überwinden - sie zu durchtunneln. Im Fall

²Die gebräuchliche Abkürzung hierzu lautet AFM vom englischen *atomic force microscope*.

des eindimensionalen Kastenpotentials ist P gegeben durch:

$$P \propto \exp\left(-2\sqrt{2\frac{m}{\hbar^2}(\phi - E)} d\right) \quad (2.1)$$

\hbar : Plancksches Wirkungsquantum

Diese nicht verschwindende Tunnelwahrscheinlichkeit hat weitreichende Konsequenzen: Gamov [5, 6] und Condon [7] konnten mit Hilfe des Tunneleffekts den α -Zerfall erklären.

Wie der Name schon andeutet, spielt der Tunneleffekt auch beim Rastertunnelmikroskop eine zentrale Rolle. Binnig und Rohrer entwickelten das STM ausgehend vom dem Gedanken, eine einstellbare Tunnelbarriere zwischen zwei Metallkontakten herzustellen. Dabei wird über die Tunnelbarriere, meist Vakuum, eine Bias-Spannung U_{Bias} angelegt. Ausgehend von Gleichung (2.1) zeigt auch der durch den Tunnelkontakt fließende Strom eine exponentielle Abhängigkeit von der Breite der Barriere und damit vom Abstand der Tunnelspitze zur Probenoberfläche. In diesem einfachen Bild lässt sich also bereits die hohe Auflösung des Tunnelmikroskops in Z-Richtung erklären. Zur Erklärung der lateralen Auflösung bedarf es allerdings weiterführender Theorien, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden sollen.

2.1.2 Modell von Tersoff und Hamann

Im Jahre 1983 – zwei Jahre nach den ersten STM-Bildern – veröffentlichten J. Tersoff und D. R. Hamann ihre Theorie des Rastertunnelmikroskops und seines Potenzials zur Auflösung atomarer Strukturen [8, 9]. Innerhalb ihres Modells konnten sie vorhersagen, dass eine Abbildung der Au(110)-Oberfläche, genauer ihrer (2×1) - und (3×1) -Rekonstruktion, prinzipiell mit dem STM möglich ist.

Tunnelstrom nach Bardeen

Die zentrale Annahme innerhalb des Ansatzes von Tersoff und Hamann ist, dass die Wellenfunktionen der Probe und der Tunnelspitze sich nicht gegenseitig beeinflussen. In diesem Fall lässt sich der Tunnelstrom I_{Tunnel} gemäß dem Ansatz von J. Bardeen [10] durch den Überlapp der Wellenfunktionen von Spitze und Probe bestimmen:

$$I_{Tunnel} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} (f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU_{Bias})] - f(E_\nu + eU_{Bias}) [1 - f(E_\mu)]) \cdot \delta(E_\mu - E_\nu) |M_{\mu\nu}|^2 \quad (2.2)$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp \frac{E-E_F}{k_B T} + 1} \quad (2.3)$$

δ : Deltafunktion
 $E_{\mu,\nu}$: Energie der Spitze, Probe
 $M_{\mu,\nu}$: Übergangsmatrixelement
 U_{Bias} : angelegte Tunnelspannung

Die Summation erfolgt über alle Zustände von Probe (Index ν) und Spitze (Index μ). Die δ -Funktion stellt die Energieerhaltung sicher. Man spricht in diesem Fall vom „elastischen“ Tunneln.

Außerdem ist durch $f(E)$ die so genannte Fermi-Funktion³ in Abhängigkeit von der Temperatur T und der Fermi-Energie E_F gegeben. Die Fermi-Terme in Gleichung (2.2) drücken aus, dass nur Elektronen von besetzten Zuständen in unbesetzte Zustände übergehen können. Dabei ist ein Austausch sowohl von der Probe in die Spitze als auch umgekehrt möglich. Die Differenzbildung trägt hierbei den unterschiedlichen Stromrichtungen Rechnung.

Eine besondere Bedeutung kommt dem Matrixelement $M_{\mu\nu}$ zu, das sich aus Fermis „goldener Regel“ ableitet. Das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes gibt schließlich die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen aus dem Zustand μ in den Zustand ν übergeht. Dabei ist die Matrix symmetrisch in μ und ν . Hierzu mehr weiter unten.

An dieser Stelle lassen sich einige Vereinfachungen durchführen:

- Die Fermi-Energie der Spitze sei $E_{F,\mu} := 0$.
- Die Probe habe die Fermi-Energie $E_{F,\nu} := -eU_{Bias}$.
- Die Bias-Spannung U_{Bias} sei klein, so dass die Fermi-Verteilung entwickelt werden kann: $f(E_\nu + eU_{Bias}) \approx f(E_\nu) + f'(E_\nu) \cdot eU_{Bias}$. Diese Annahme gilt nur für metallisch leitende Proben als gute Näherung, da hier typischerweise kleine Bias-Spannungen im Bereich von ≈ 10 mV gewählt werden. Für Halbleiter gibt es in diesem Bereich keine erlaubten Tunnelübergänge.
- Das Tunnelexperiment soll bei niedriger Temperatur durchgeführt werden. Damit ist das Produkt $k_B T$ klein gegen $E_{F,\nu}$. In diesem Fall kann die Ableitung der Fermi-Verteilung als δ -Funktion dargestellt werden: $f'(E_\nu) \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\delta(E_\nu - E_F)$.

³Die Verteilungsfunktion für Teilchen mit halbzahligen Spin (z.B. Elektronen) wurde vom italienischen Kernphysiker und Nobelpreisträger Enrico Fermi (1901-1954) eingeführt.

Hiermit erhält man folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom:

$$I_{Tunnel} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} U_{Bias} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.4)$$

Das Übergangsmatrixelement

In diesem Abschnitt soll das Übergangsmatrixelement berechnet werden. Es ist gegeben durch:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} [\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*] \quad (2.5)$$

Die Integration ist über eine Fläche innerhalb der Vakuumbarriere zwischen Spitze und Probe auszuführen. Zur weiteren Auswertung des Integrals müssen Annahmen über die Wellenfunktion der Probe und der Spitze gemacht werden. Zuerst soll die Probe betrachtet werden. In Abwesenheit äußerer Potentiale lassen sich innerhalb des kristallinen Festkörpers stehende Blochwellen annehmen. Außerhalb des Festkörpers soll die Wellenfunktion exponentiell abklingen. Es ergibt sich also für den relevanten Bereich vor der Oberfläche:

$$\begin{aligned} \Psi_\nu(\vec{r}) &= \Psi_\nu(\vec{r}_\parallel, Z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_S}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\kappa^2 + |\kappa_{\vec{G}}|^2} \cdot Z\right) \cdot \exp\left(i\vec{k}_{\vec{G}} \vec{r}_\parallel\right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dabei gibt $\vec{r} = \vec{r}(\vec{r}_\parallel, Z)$ den Abstand zum Koordinatenursprung an. Innerhalb dieses Ausdrucks bezeichnen \vec{r}_\parallel und Z die Komponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche. Ω_S gibt das Volumen der Probe an. Weiterhin gilt $\vec{\kappa}_{\vec{G}} = \vec{\kappa}_\parallel + \vec{G}$, wobei \vec{G} ein Vektor des reziproken Gitters und \vec{k}_\parallel die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche ist. Die Austrittsarbeit ϕ geht in den Wert der Konstanten $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$ ein.

Zur Beschreibung der Tunnelspitze setzen Tersoff und Hamann ein s-Orbital an:

$$\Psi_\mu(\vec{r}) = \frac{c_T}{\sqrt{\Omega_T}} \kappa R \cdot \exp(\kappa R) \cdot \frac{\exp(-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|)}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (2.7)$$

Ω_T ist hier das Sondenvolumen und c_T eine Normalisierungskonstante. Der Ansatz beinhaltet, dass die Spitze durch eine Kugel mit Radius R beschrieben werden kann, die ihren Mittelpunkt bei \vec{r}_0 hat. Details hierzu zeigt Abbildung 2.2.

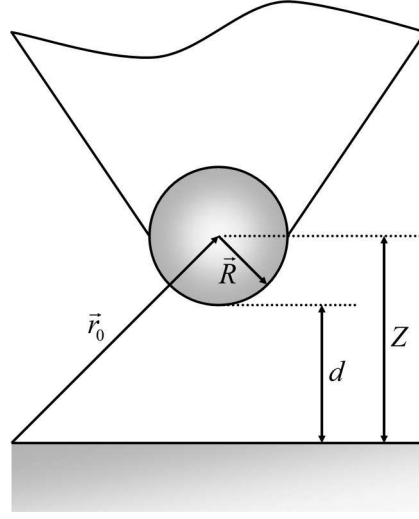


Abbildung 2.2: Geometrie von Probe und Spitze in der Näherung von Tersoff und Hamann.

Die Entwicklung der Wellenfunktion der Spitze nach ebenen Wellen ergibt für das Matrixelement:

$$M_{\mu\nu} = \frac{4\pi\hbar^2 R}{2m} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega_T}} \cdot \exp(\kappa R) \cdot \Psi_\nu(\vec{r}_0) \quad (2.8)$$

Interpretation und Auflösungsvermögen

Durch Einsetzen des Ausdrucks (2.8) für das Übergangsmatrixelement in Gleichung (2.4) erhält man für den Tunnelstrom:

$$\begin{aligned} I_{Tunnel} &= \frac{32\pi^3 e^2 \phi^2 R^2}{\hbar \kappa^4} \cdot U_{Bias} \cdot D_T(E_F) \cdot \exp(2\kappa R) \\ &\quad \cdot \sum_\nu |\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_F) \\ &\propto U_{Bias} \cdot \exp(-2\kappa Z) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei ist D_T die mit dem Spitzenvolumen normierte Zustandsdichte. Aus der letzten Gleichung ist ersichtlich, dass das Vorzeichen des Tunnelstroms von der angelegten Bias-Spannung abhängt. Die Gleichung liefert außerdem einen exponentiellen Zusammenhang zwischen dem Tunnelstrom und dem Abstand $Z = R + d$ der Probe zum Zentrum der Spitze. Um hieraus auch eine Aussage über das laterale Auflösungsvermögen zu erhalten, soll der Term $|\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2$ genauer ausgewertet werden:

$$|\Psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 = \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} a_{\vec{G}} a_{\vec{G}'} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} & \cdot \exp \left(- \left(\sqrt{\kappa^2 + |\vec{\kappa}_{\vec{G}}|^2} + \sqrt{\kappa^2 + |\vec{\kappa}_{\vec{G}'}|^2} \right) Z \right) \\ & \cdot \exp \left(i \left(\vec{G} - \vec{G}' \right) \vec{r}_{||} \right) \end{aligned}$$

Zur Interpretation der Gleichung wird zunächst der vordere Exponentialterm betrachtet. Ist außerdem eine Oberfläche mit der Gitterkonstanten a gegeben, leisten für großes Z nur die Summanden einen wesentlichen Beitrag, für die \vec{G} und \vec{G}' betragsmäßig klein sind. Daher sollen im Folgenden nur die Terme $\vec{G}, \vec{G}' = 0, \pm \frac{2\pi}{a}$ berücksichtigt werden. Der zweite Exponentialterm liefert schließlich für $\vec{G} \neq \vec{G}'$ eine laterale Modulation. Dabei soll angenommen werden, dass sich die Tunnelspitze in konstanter Höhe⁴ über die Probe bewegt. Damit ergibt sich eine relative Änderung des Tunnelstroms über die periodische Struktur der Oberfläche:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{2a_{\pm \frac{2\pi}{a}}}{a_0} \exp \left(- \left(2\kappa + \frac{1}{4\kappa} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \right) Z \right) \quad (2.11)$$

Die Formel zeigt, dass die Modulation des Tunnelstroms und damit letztendlich die laterale Auflösung maßgeblich von der Größe Z bestimmt wird. Da Z aber die Summe aus Spitzenradius und Abstand zur Oberfläche ist, bestimmt der Radius R der Spitze die maximal erreichbare Auflösung. Daher ist eine einatomige Spitze wünschenswert. In der Praxis haben STM-Spitzen allerdings einen Krümmungsradius von einigen nm. Glücklicherweise reicht es aber aus, dass ein einzelnes Atom ein wenig hervorsteht und damit eine kleinere Spitze erzeugt.

Um die Frage zu beantworten, was das STM eigentlich abbildet, ist ein Rückgriff auf die Formel (2.9) nötig. Der Ausdruck $\sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F)$ wird hierbei als lokale Zustandsdichte $\rho(\vec{r}_{||}, E_F)$ interpretiert. Im Fall einer nicht periodischen Oberfläche geht die Summe in ein Integral über. Außerdem wird hier die Zustandsdichte der Spitze als konstant angenommen (siehe Abbildung 2.4). Somit lässt sich schreiben:

$$I_{Tunnel} \propto \int_0^{eU_{Bias}} \rho(\vec{r}_{||}, E) T(E, eU_{Bias}) dE \quad (2.12)$$

Dabei ist T die Tunnelwahrscheinlichkeit, die unter anderem die elektronische und geometrische Struktur der Spitze berücksichtigt.

⁴In diesem Fall spricht man vom *constant height* Modus. Normalerweise wird ein STM aber im *constant current* Modus betrieben, bei dem die Spitze durch eine externe Regelung so nachgeführt wird, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird.

Grenzen und Erweiterungen des Modells

Im Verlauf der Zeit wurde das Tersoff-Hamann-Modell zwar immer wieder überarbeitet und verfeinert, aber nie ganz verworfen. Beispielsweise ist die Annahme von s-Orbitalen nicht gerechtfertigt, wenn die Tunnelspitze aus einem Übergangsmetall wie Wolfram besteht. C. Julian Chen [11] verallgemeinerte den Ansatz von Tersoff und Hamann. Er verwendete d_{z^2} - und p_z -Zustände in seinen Rechnungen. Diese sind – wie die Abbildung 2.3 zeigt – stärker lokalisiert und lassen damit auch eine atomare Auflösung von Metalloberflächen erwarten.

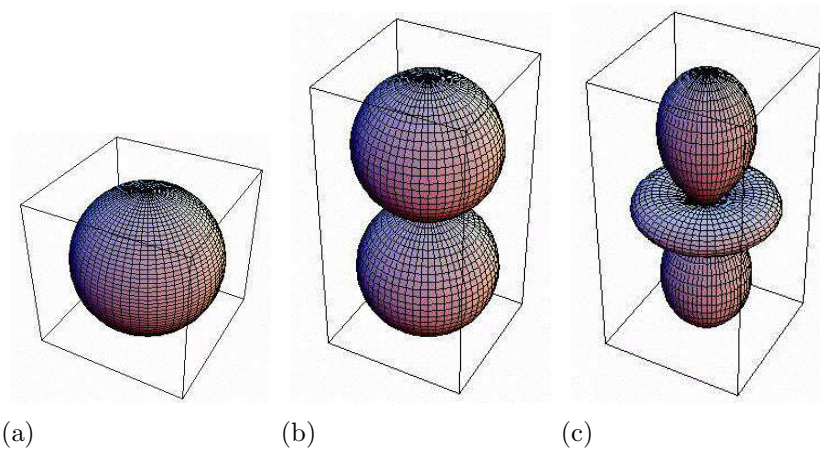


Abbildung 2.3: Darstellung der verschiedenen Atomorbitale: (a) s-Orbital, (b) p_z -Orbital und (c) d_{z^2} -Orbital.

2.1.3 Rastertunnelspektroskopie

Wie in Gleichung (2.12) gezeigt, ist der Tunnelstrom das Integral über das Produkt der lokalen Zustandsdichte ρ mit der Tunnelwahrscheinlichkeit T . Im Fall einer vorgegebenen Bias-Spannung und bei konstant gehaltenem Tunnelstrom tastet die Spitze eine Oberfläche konstanter Zustandsdichte ab. Was geschieht aber, wenn die Tunnelspannung bei festem Abstand zwischen Probe und Spitze variiert wird? Die Abbildung 2.4 stellt die beteiligten Energiebänder und ihre Übergänge im Fall konstanter Bias-Spannung dar. Ausgehend von Gleichung (2.12) bildet R. M. Feenstra [12] die Ableitung des Tunnelstroms I_{Tunnel} nach der angelegten Bias-Spannung U_{Bias} . Um die Vergleichbarkeit der experimentellen Daten zu gewährleisten, wird noch mit

I_{Tunnel}/U_{Bias} normiert. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{U_{Bias}}{I_{Tunnel}} \frac{dI_{Tunnel}}{dU_{Bias}} &= U_{Bias} \frac{d(\ln I_{Tunnel})}{dU_{Bias}} \\ &\propto \frac{\rho(eU_{Bias}) + Z(eU_{Bias})}{N} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Für kleine Veränderungen der Bias-Spannungen gilt:

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^{eU_{Bias}} \rho(\vec{r}_{||}, E) \frac{d}{d(eU_{Bias})} T(E, eU_{Bias}) dE \approx konst. \\ N &= \frac{I_{Tunnel}}{eU_{Bias} T(eU_{Bias}, eU_{Bias})} \approx konst. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Damit ergibt sich eine Proportionalität zwischen der normierten Ableitung und der lokalen Zustandsdichte ρ .

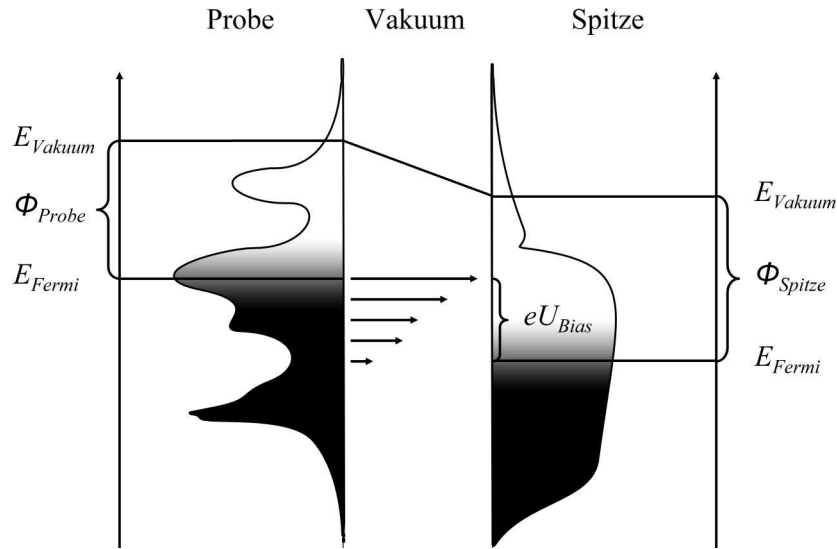


Abbildung 2.4: Prinzip der Tunnelspektroskopie. An der Probe liegt eine negative Bias-Spannung an, so dass Elektronen aus den besetzten (schwarz) Zuständen der Probe in die unbesetzten (weiß) Zustände Spitze übergehen. Es wird oft vereinfachend angenommen, dass die Zustandsdichte der Spitze im Bereich der Fermi-Energie nahezu konstant ist.

2.1.4 Verallgemeinerter Tunnelprozess

Der oben beschriebene Ansatz von Tersoff und Hamann führt zu einem sehr kompakten Ergebnis, das die wesentlichen Aspekte des Tunnelprozesses rich-

tig beschreibt. Der störungstheoretische Ansatz hat aber seine Grenzen, wenn es um die Behandlung von Adsorbaten auf der Probenoberfläche geht. Eine zweite, weiter reichende Klasse von STM-Theorien basiert auf einem Formalismus, der die mehrfache Streuung der Elektronen bzw. ihrer quantenmechanischen Wellenfunktion im Bereich der Tunnelbarriere berücksichtigt.

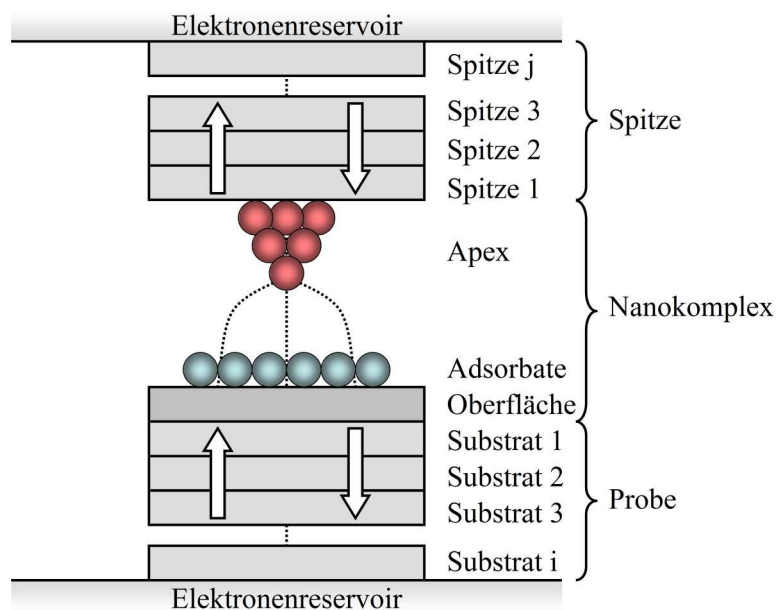


Abbildung 2.5: Schema des Tunnelprozesses gemäß dem ESQC-Formalismus. Probe und Spitze werden durch identische Blocks dargestellt. Der Streuprozess findet innerhalb des Nanokomplexes statt. Die Pfeile deuten verschiedene Pfade der Elektronen an.

Die wesentlichen Aspekte des Modells zeigt die Abbildung 2.5: Sowohl die Tunnelspitze als auch die Probe werden durch Aneinanderreihung von identischen Zellen dargestellt. Diese Reihen setzen sich in eine Richtung des Halbraums unendlich fort, so dass sie ein unendliches Elektronenreservoir darstellen. Im Bereich des Tunnelübergangs wird die Spitze durch einen Cluster dargestellt. Insgesamt bilden Spitzenapex, Tunnelbarriere, Adsorbat und Oberflächencluster einen so genannten Nanokomplex [13]. In X- und Y-Richtung wird das System durch periodische Randbedingungen bestimmt.

Die Streumatrix kann sowohl gemäß der ESQC-Methode⁵ oder im Formalismus der Green-Funktion [15] entwickelt werden. Dabei greifen beide Ansätze auf einen selbstkonsistenten Hamiltonian (erweiterte Hückel-Theorie) zurück.

⁵Die Abkürzung steht für *electron scattering quantum chemistry* [14].

Gerade für schwach gebundene Moleküle auf metallischen Substraten reicht oft eine vereinfachte Annahme: Der Tunnelprozess wird im Wesentlichen durch das LUMO bzw. das HOMO⁶ beeinflusst. Die Berechnung der Molekülorbitale erfolgt meist für ein isoliertes Molekül. Trotz dieser groben Näherungen konnten Lippel *et al.* [16] eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung für das System CuPc auf Cu(100) finden.

2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die Thermische Desorptionsspektroskopie⁷ wurde bereits um das Jahr 1950 [17] eingeführt. Der Grundgedanke des Experimentes ist in Abbildung 2.6 dargestellt: Auf eine Substratoberfläche, z.B. ein Einkristall, werden Adsorbate aufgebracht. Durch gezieltes Heizen, beispielsweise durch ein Filament, erhalten die Adsorbate soviel Energie, dass sie schließlich desorbieren. Eine Aufzeichnung der Anzahl der desorbierten Teilchen als Funktion der Proben temperatur mit einem Quadrupolmassenspektrometer lässt Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Desorptionsmechanismus zu.

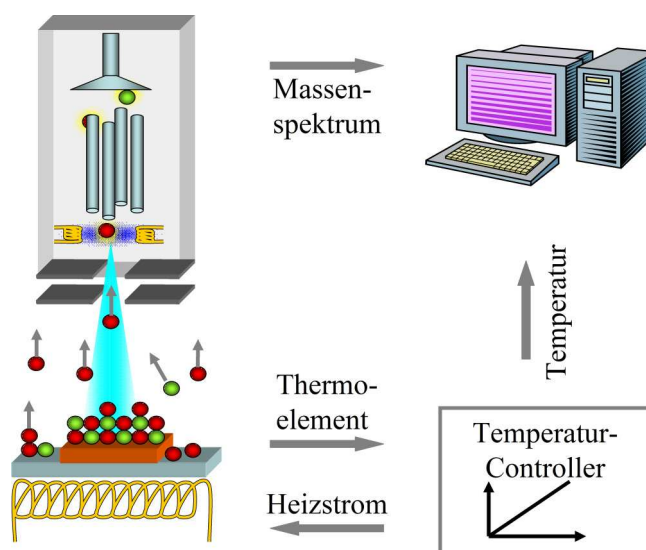


Abbildung 2.6: Prinzip der Thermischen Desorptionsspektroskopie

⁶Hiermit bezeichnet man die beiden Molekülorbitale, die am nächsten zu der Fermi-Energie liegen. Das LUMO bezeichnet das *lowest unoccupied molecular orbital* und das HOMO das *highest occupied molecular orbital*.

⁷Die gebräuchliche Abkürzung hierzu lautet TDS. In der englischsprachigen Literatur hat sich aber auch die Bezeichnung *temperature programmed desorption* (TPD) eingebürgert. Eine weitere Variation des Experimentes wird als *flash filament* bezeichnet.

Um den Desorptionsprozess zu verstehen, ist es sinnvoll, zuerst die Adsorption genauer zu betrachten. Im folgenden Abschnitt soll daher die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche genauer beschrieben werden.

2.2.1 Adsorptionsprozess

Adsorbieren Teilchen auf einer Oberfläche, so lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden: Die Physisorption und die Chemisorption. Vereinfachend gesprochen sind Teilchen physisorbiert, wenn deren Bindungsenergie kleiner als 0,5 eV ⁸ ist. Entsprechend werden stärker gebundene Adsorbate, d.h. Teilchen mit einer höheren Bindungsenergie, als chemisorbiert angesehen. Die Bindungsenergie ist aber nicht der einzige Parameter zur Klassifikation des Adsorptionszustands.

Physisorption

Im Fall der Physisorption ist die Bindung zwischen Adsorbat und Substrat sehr schwach. Meist tritt eine Wechselwirkung in Form einer van der Waals-Bindung auf. Die potentielle Energie zweier nicht reagierender Teilchen lässt sich in einen abstoßenden Term $E_{repulsiv}$ und einen attraktiven Term $E_{attraktiv}$ aufteilen. Die physikalische Ursache für die Repulsion ist das Pauli-Prinzip. Die attraktiven Kräfte lassen sich auf coulombsche Wechselwirkungen zwischen stationären und fluktuierenden Ladungsverteilungen zurückführen, die auf der Polarisierbarkeit der Atome und Moleküle zurückgehen.⁹ Insgesamt lässt sich die van der Waals-Bindung näherungsweise durch ein Lennard-Jones-Potential beschreiben, dessen Tiefe durch ϵ gegeben ist. Die Größe σ ist der Abstand der Teilchen, für $\epsilon = 0$.

$$\begin{aligned} E_{pot}(r) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \\ &= E_{repulsiv}(r) + E_{attraktiv}(r) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Typische Vertreter für Physisorptionssysteme sind Edelgase auf Metallen, Halbleitern und Isolatoren. Aufgrund der geringen Bindungsstärke findet hier die Adsorption überhaupt nur bei tiefen Temperaturen statt. Hierdurch bedingt, kommt es durch die Physisorption auch zu keinerlei elektronischer oder geometrischer Beeinflussung sowohl des adsorbierten Teilchens als auch der

⁸An dieser Stelle wird auch gerne die Einheit kJ/mol verwendet. Der Umrechnungsfaktor ist $1 \text{ eV/Teilchen} \hat{=} 96,5 \text{ kJ/mol}$.

⁹Die attraktive Wechselwirkungskraft zwischen Molekülen wurde nach dem niederländischen Nobelpreisträger Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) benannt.

Substratoberfläche. Speziell bleiben Oberflächenrekonstruktionen des Substrats im Fall der Physisorption erhalten.

Gemäß Gleichung (2.15) ergibt sich, dass auch große organische Moleküle mit Bindungsenergien von einigen Elektronenvolt noch als physisorbiert bezeichnet werden können. In diesem Fall ergibt sich die Bindungsenergie des Moleküls als Summe der einzelnen Paarpotentialterme, deren Beitrag meist in der Größenordnung von 10 meV bis 100 meV liegt.

Chemisorption

Chemisorption liegt vor, wenn zwischen Adsorbat und Substrat eine chemische Wechselwirkung auftritt. Hiermit verbunden ist eine starke Beeinflussung der beteiligten Teilchen. Die chemische Bindung, sei sie nun kovalent, ionisch oder metallisch, ist wesentlich stärker als die zuvor diskutierte van der Waals-Bindung. Da die Bindung außerdem eine Richtung hat, lässt sich der Bindungszustand nicht mehr durch ein einfaches Potential wie im Fall der Physisorption beschreiben. Eine Besonderheit ist die dissoziative Adsorption, d.h. es kommt während der Adsorption zur chemischen Zersetzung des Adsorbats.

In Abbildung 2.7 sind die wesentlichen Charakteristika der beiden Adsorptionszustände dargestellt. Im einfachsten Fall dient als Reaktionskoordinate der Abstand zwischen Substrat und Adsorbat. Es ist deutlich ersichtlich, dass der Chemisorption eine viel tiefere Potentialmulde entspricht, deren Minimum auch näher an der Oberfläche liegt. Es sei noch darauf hingewiesen, dass es am Kreuzungspunkt der beiden Potentiallinien zu einem Übergang zwischen Physisorption und Chemisorption kommen kann. Für eine detailliertere Beschreibung der Adsorptionsprozesse soll hier auf die Standardliteratur der Oberflächenphysik [18, 19] verwiesen werden.

2.2.2 Desorptionsprozess

Ausgehend von den obigen Ergebnissen können wir uns nun dem Desorptionsprozess zuwenden. Dabei ist dieser prinzipiell als Umkehrung der Adsorption zu betrachten. Im speziellen Fall der Adsorption ohne Aktivierungsenergie, wie sie in Abbildung 2.7 dargestellt wurde, ist dies ohne Weiteres möglich, da die Energien für Adsorption und Desorption gleich zu setzen sind. Anders ausgedrückt: Die Energie, die bei der Adsorption frei wird, muss bei der Desorption wieder eingesetzt werden.

Im allgemeinen Fall muss aber auch für die Adsorption eine Aktivierungsbarriere¹⁰ überwunden werden. Damit ist die aufzuwendende Energie für die

¹⁰Dieser Zustand wird als *transition state* bezeichnet.

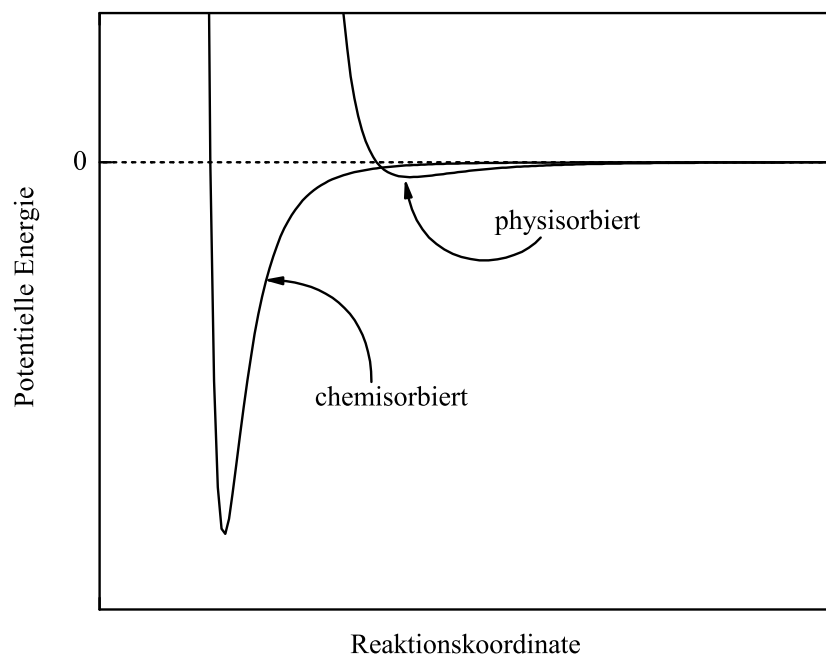


Abbildung 2.7: Skizze des Energieverlaufs bei der Physisorption und der Chemisorption. Die Reaktionskoordinate kann beispielsweise im Fall der Physisorption durch den Abstand von Teilchen und Oberfläche gegeben sein.

Desorption nicht einfach gleich der Energiedifferenz zwischen dem adsorbierten und dem freien Teilchen. Dies muss bei der Interpretation der TDS-Daten berücksichtigt werden.

Im Folgenden soll zuerst eine Relation zwischen der Rate der desorbierenden Teilchen und dem Partialdruck im Rezipienten hergeleitet werden. Ausgehend hiervon kann dann das Experiment aus der empirischen Sicht des Polanyi-Wigner-Modells betrachtet werden. Dabei soll auch auf die mikroskopische Interpretation der Desorptionsordnung eingegangen werden.

Zusammenhang zwischen Desorptionsrate und Partialdruck

Zur Detektion der desorbierenden Teilchen wird ein Quadrupolmassenspektrometer eingesetzt. Dieses misst zeitaufgelöst den Partialdruck p für eine bestimmte molekulare Spezies bzw. für ein bestimmtes Verhältnis aus Ladung und Teilchenmasse. Redhead [20] stellte in seiner Arbeit einen prinzipiellen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck und der Desorptionsrate $R(t)$,

also der Anzahl der desorbierenden Teilchen pro Zeiteinheit, her.

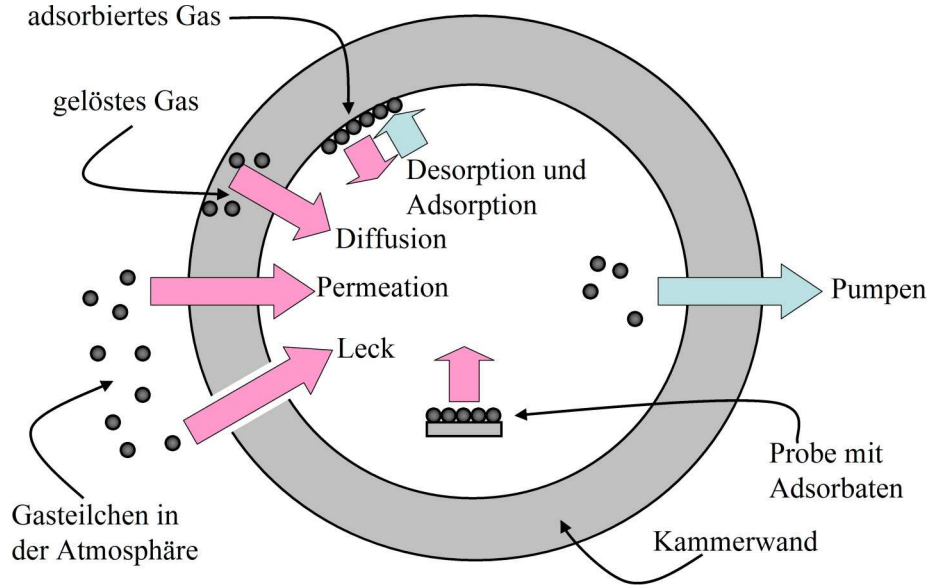


Abbildung 2.8: Symbolische Darstellung der wesentlichen Teilchenströme in einem UHV-Experiment, das für TDS-Messungen benutzt wird.

Zu Beginn des Experiments ist eine Gleichgewichtssituation gegeben. Das Vakuumsystem habe eine konstante Leckrate L , die den Zufluss der Teilchen von den Kammerwänden, durch Lecks und durch sonstige Prozesse in Teilchen pro Sekunde angibt¹¹. Ebenfalls konstant sei die Pumpleistung S , die das abgepumpte Volumen pro Zeiteinheit angibt. Das Schema 2.8 verdeutlicht diese Teilchenströme. Weiterhin ist p_0 der Enddruck des Vakuumsystems mit Volumen V . Damit gilt:

$$L = \frac{S}{k_b T_K} p_0 \quad (2.16)$$

k_b : Boltzmann-Konstante

T_K : Temperatur der Kammer

Die desorbierenden Teilchen stellen nun einen zusätzlichen Teilcheneintrag $R(t)$ dar. Dieser macht durch eine Druckerhöhung bemerkbar. Gleichzeitig wirken die Pumpen aber als Teilchensenken. Bei Vernachlässigung der Readorption gilt folgende Ratengleichung:

$$R(t) + L = \frac{V}{k_b T_K} \cdot \left(\frac{S}{V} \cdot p(t) + \frac{dp(t)}{dt} \right) \quad (2.17)$$

¹¹Für die Leckrate ist in der Literatur die Einheit $\text{l}\cdot\text{mbar}/\text{s}$ gebräuchlich.

Schließlich ergibt sich aus den beiden obigen Gleichungen und der Definition einer charakteristischen Pumpzeit $\tau = V/S$ folgende Proportionalität:

$$R(t) \propto \frac{p(t) - p_0}{\tau} + \frac{dp(t)}{dt} \quad (2.18)$$

Hierbei gibt es zwei Grenzfälle: Die Änderung des Partialdrucks ist im Vergleich zur Pumpzeit τ sehr schnell. In diesem Fall wäre die Desorptionsrate $R(t)$ proportional zur Ableitung des Partialdrucks. Für das TDS-Experiment geht man allerdings meist vom Limit der hohen Pumpgeschwindigkeit und damit kleinen Pumpzeit τ aus. In diesem Fall kann der letzte Term vernachlässigt werden, so dass gilt:

$$R(t) \propto p(t) - p_0 \quad (2.19)$$

Die Polanyi-Wigner-Gleichung

Einen Ausdruck für die Desorptionsrate gibt die Polanyi-Wigner-Gleichung an:

$$R(t) = \nu_m N(t)^m \exp\left(-\frac{E_{Des}}{k_b T}\right) \quad (2.20)$$

Grundlage für diese Gleichung ist, dass der Desorptionsprozess thermisch aktiviert ist. Innerhalb der Gleichung (2.20) wird dies durch den Exponentialterm berücksichtigt. Dieser ergibt sich aus der Boltzmann-Statistik. Die hierin auftretenden Variable E_{Des} drückt die Aktivierungsenergie aus, die bei der Desorption überwunden werden muss. Es ist nicht verwunderlich, dass die Desorptionsrate von der Anzahl der Adsorbatteilchen auf dem Substrat $N(t)$ abhängig ist. Der Exponent m ist in Abhängigkeit vom Desorptionsprozess zu sehen. Eine detaillierte Diskussion der Desorptionsordnung findet sich im folgenden Abschnitt.

Der Faktor ν_m wird als Präexponentialfaktor oder Frequenzfaktor bezeichnet, da er in der Einheit Hz angegeben wird. Für $m = 1$ kann dieser Faktor als die Anzahl der Versuche interpretiert werden, die ein Adsorbatteilchen pro Sekunde unternimmt, um sich von der Oberfläche zu lösen. In diesem Fall kann ν_m mit der Frequenz typischer Oberflächenphononen angenähert werden, also $\nu_m \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$.

Im Rahmen des Experiments wird die Temperatur T vorgegeben. Experimentell wird meist eine lineare Temperaturrampe mit Anfangstemperatur T_0 und Steigung β verwirklicht:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (2.21)$$

Diskutiert werden in der Literatur [21] aber auch andere Temperaturrampen. So schlagen Redhead [20] und Carter [22] unter anderem hyperbolische Temperaturfunktionen vor. Gegenüber einer linearen Temperaturrampe haben sie Vorteile bei der Auswertung. Experimentell sind sie allerdings schwerer zu realisieren.

Desorption nullter Ordnung

Die Gleichung (2.20) hat allgemein gültigen Charakter. Je nach Desorptionsprozess können die Parameter E_{Des} , ν_m und m angepasst werden. Dabei kommt dem Parameter m eine besondere Rolle bei der Beschreibung des physikalischen Prozesses der Desorption zu. Es ist offensichtlich, dass für $m = 0$ die Desorptionsrate unabhängig von der Bedeckung $N(t)$ wird. Dies kann so interpretiert werden, dass die Desorption von einer konstanten Anzahl von Desorptionsplätzen erfolgt. Insbesondere hat die Diffusion auf diese Plätze mit genügend großer Geschwindigkeit zu erfolgen. Ein solches Verhalten ist beispielsweise typisch für die Desorption von einer homogenen Festkörperoberfläche oder von dicken Schichten, da hier die Desorption immer nur von der obersten Lage erfolgen kann.

Eine Desorption nullter Ordnung ist prinzipiell auch bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage¹² möglich. In diesem Fall muss allerdings sichergestellt werden, dass die Anzahl der Desorptionsplätze konstant ist. Bildet das Adsorbat etwa Inseln auf dem Substrat, so kann die Desorption beispielsweise von den Ecken der Inseln erfolgen. In diesem Fall müssen die Insel eine klare geometrische Struktur aufweisen, d.h. drei-, vier- oder sechseckig sein. Dies ist als Spezialfall zu sehen: Bei der Desorption nullter Ordnung von der Festkörperoberfläche sind die Adsorptionsplätze auf der Oberfläche alle gleichberechtigt. Im Fall der Submonolage kann die Desorption nur von einer kleinen aber konstanten Anzahl an Adsorptionsplätzen, in diesem Fall den Eckatomen der Insel, erfolgen.

Hiromu Asada und Makihiko Masuda gehen in ihrem Erklärungsmodell [23] von einem Zwei-Phasen-System aus: Eine kondensierte Phase steht im Gleichgewicht mit einem zweidimensionalen Gas auf der Oberfläche, wie dies Abbildung 2.9 verdeutlicht. Die Desorption erfolgt allein aus der Gasphase, die sowohl die Substratoberfläche als auch die kondensierte Phase überdeckt. Damit muss das System mindestens zwei Lagen ausbilden. Hieraus folgt auch, dass eine Desorption nullter Ordnung nur solange stattfindet, wie noch Teilchen in der kondensierten Phase enthalten sind, die quasi als Reservoir dient.

¹²Im Folgenden werden Bedeckungen unterhalb einer geschlossenen Monolage als Submonolage bezeichnet.

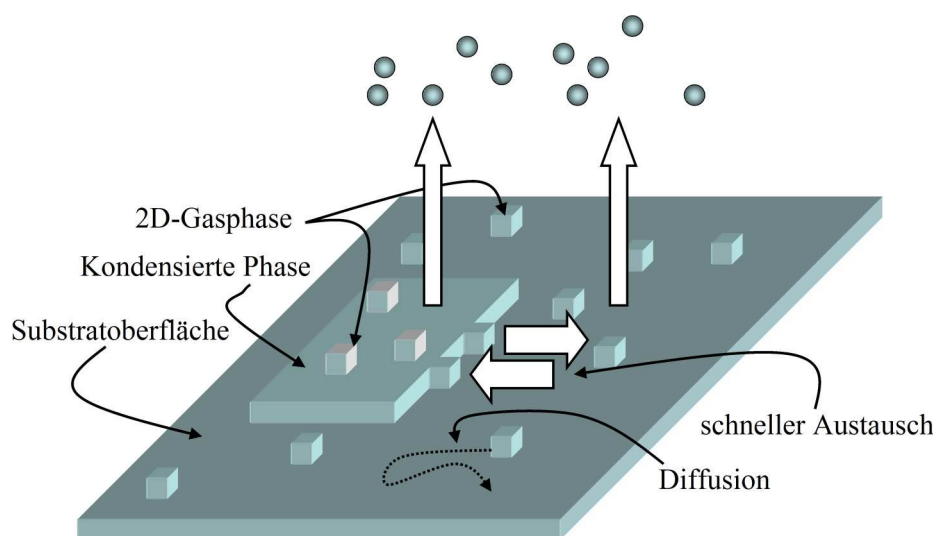


Abbildung 2.9: Modell des Desorptionsprozesses nach Asada und Masuda: Eine 2D-Gasphase steht im Gleichgewicht mit der kondensierten Phase. Die Desorption erfolgt nur aus der Gasphase.

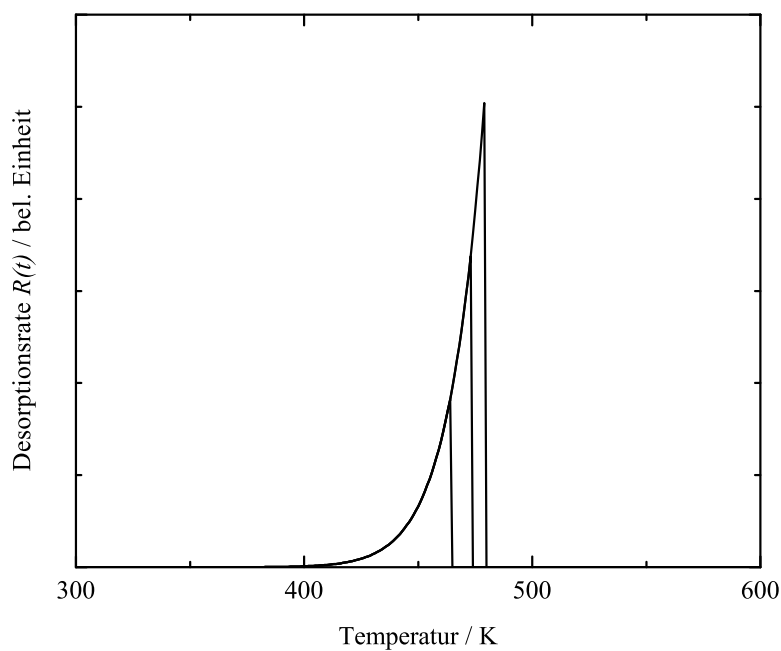


Abbildung 2.10: Simulierte Desorptionsspektren für einen Prozess nullter Ordnung mit $E_{Des} = 1,3 \text{ eV}$ und $\nu_m = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Die Anfangsbedeckungen sind in willkürlichen Einheiten 1, 2 und 3 gewählt worden.

Aus der Polanyi-Wigner-Gleichung ist sofort ersichtlich, dass das Desorptionsspektrum durch eine Exponentialfunktion gegeben ist. Diese bricht allerdings in dem Punkt ab, in dem alle Adsorbate von der Oberfläche verschwunden sind. Damit ergibt sich, wie das Diagramm 2.10 zeigt, dass das Peakmaximum mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen wandert.

Desorption erster Ordnung

Die Desorptionsrate $R(T)$ des Desorptionsprozesses erster Ordnung ist proportional zur Bedeckung $N(t)$. Die Adsorbate haben alle die gleiche Wahrscheinlichkeit, die Oberfläche zu verlassen. Dies ist der Fall für Adsorbate, die auf der Oberfläche nicht untereinander in Wechselwirkung treten. Ein Beispiel hierfür sind Adsorbate, die nur in einer Bedeckung unterhalb einer Monolage auf der Oberfläche vorkommen und dort als Einzelmoleküle umher diffundieren. Beim Übergang von mehreren Monolagen (Multilage) zu einer einzelnen Monolage findet daher häufig ein Wechsel der Desorptionsordnung statt: Zunächst ist die Anzahl der Desorptionsplätze konstant, da die Teilchen aus der Multilage nur aus der obersten Schicht desorbieren können. Für Bedeckungen unterhalb einer Monolage nimmt dann aber die Anzahl der besetzten Desorptionsplätze stetig ab.

Die simulierten Spektren in Bild 2.12 zeigen den Verlauf der Spektren mit steigender Bedeckung. Es ist charakteristisch für die Spektren erster Ordnung, dass sich die Maxima der Desorptionsrate nicht mit der Bedeckung verschieben.

Desorption zweiter Ordnung

Die Desorption zweiter Ordnung spielt vor allem bei katalytischen Prozessen eine Rolle. Anschaulich gesprochen bedeutet die quadratische Abhängigkeit der Desorptionsrate $R(t)$ von der Bedeckung $N(t)$, dass jeweils zwei Teilchen miteinander reagieren müssen, bevor sie desorbieren (vgl. Abbildung 2.13).

Wie in Abbildung 2.14 ersichtlich ist, zeichnen sich die Desorptionskurven zweiter Ordnung durch ihre augenscheinliche Symmetrie um das Peakmaximum aus. Für steigende Bedeckungen wandert das Peakmaximum zu niedrigeren Temperaturen.

Desorption mit gebrochener Ordnung

Bisher wurden nur ganzzahlige Exponenten m in der Polanyi-Wigner-Gleichung betrachtet. Wie bereits erwähnt, gibt es mit abnehmender Bedeckung einen Übergang $m = 0 \rightarrow 1$. Es sind aber auch Desorptionsprozesse

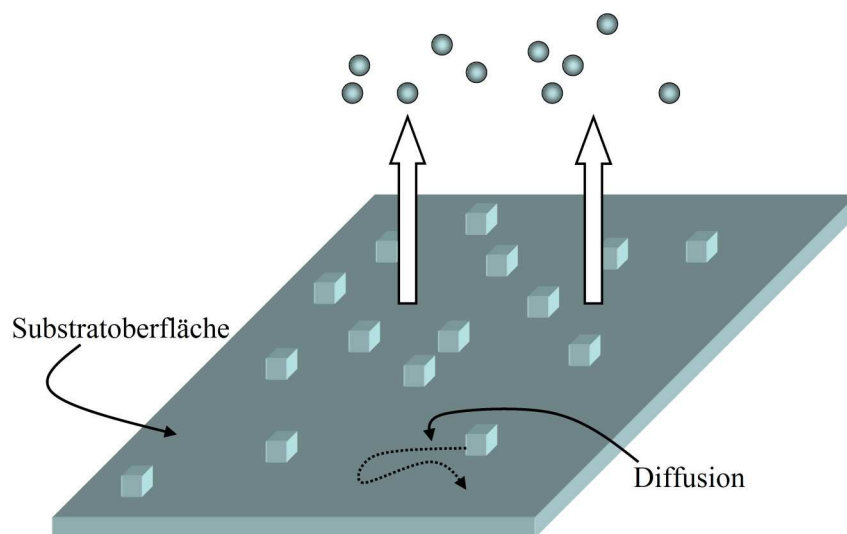


Abbildung 2.11: Modell des Desorptionsprozesses erster Ordnung: Es desorbieren unabhängige Teilchen.

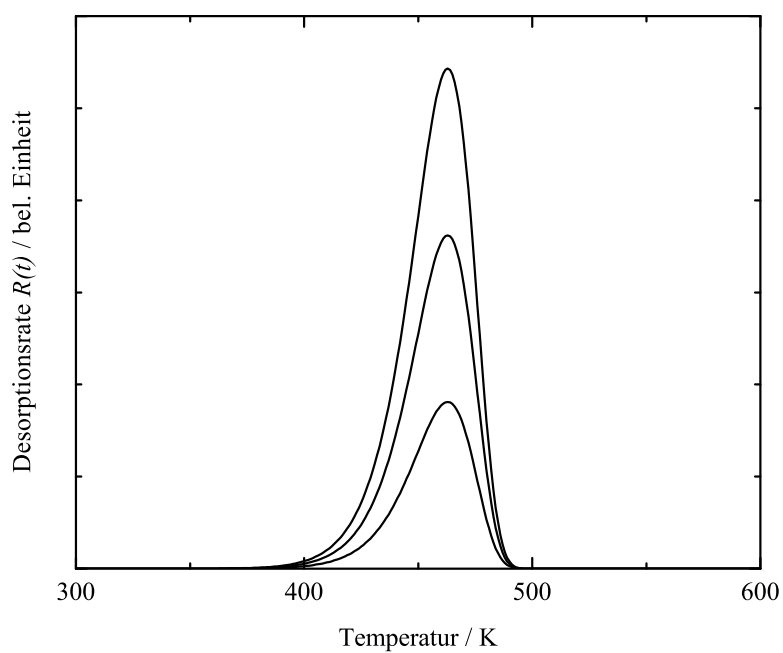


Abbildung 2.12: Simulierte Desorptionsspektren für einen Prozess erster Ordnung. Die Anfangsbedeckungen sind in willkürlichen Einheiten 1, 2 und 3 gewählt worden. Die angenommene Aktivierungsenergie ist $E_{Des} = 1,3 \text{ eV}$, der Frequenzfaktor $\nu_m = 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

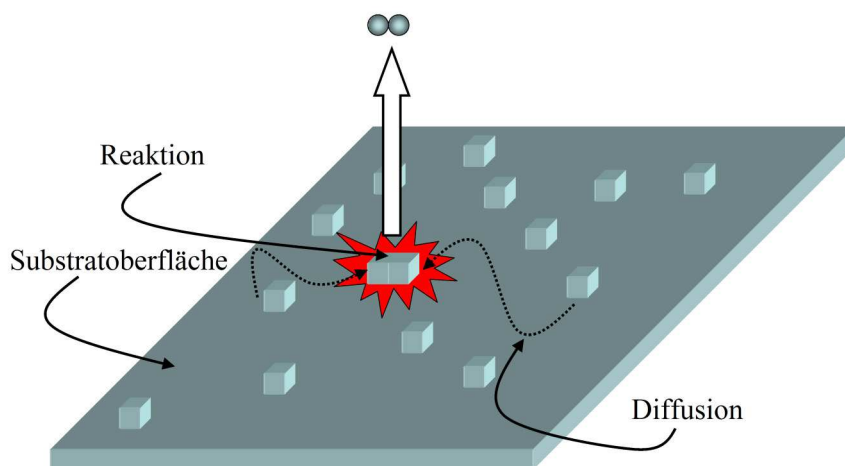


Abbildung 2.13: Beim Desorptionsprozess zweiter Ordnung diffundieren einzelne Teilchen über die Oberfläche, bis jeweils zwei zusammenstoßen und als gemeinsames Teilchen desorbieren.

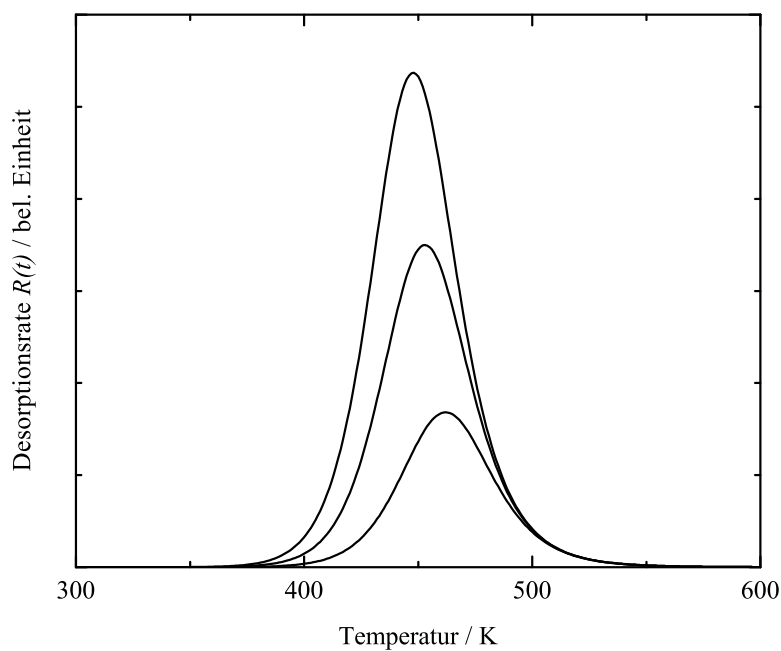


Abbildung 2.14: Simulierte Desorptionsspektren für einen Prozess zweiter Ordnung mit $E_{Des} = 1,3 \text{ eV}$ und $\nu_m = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Die Anfangsbedeckungen sind in willkürlichen Einheiten 1, 2 und 3 gewählt worden.

denkbar, die sich durch eine ganzrationale Reaktionsordnung darstellen lassen. Dies ist beispielsweise der Fall, falls die Desorption nur von Inselrändern oder von Kristalliten erfolgt. Den Ausführungen in Referenz [24] folgend sollen nun beide Fälle kurz diskutiert werden.

Der Reaktionsordnung $m = 1/2$ liegen zweidimensionale Inseln des Adsorbats zu Grunde. Außerdem sei eine Desorption nur von den Inselrändern möglich. Damit ergibt sich eine bedeckungsabhängige Anzahl von Desorptionsplätzen. Die war beim oben beschriebenen Prozess nullter Ordnung nicht der Fall, da hier die Desorption von einer konstanten Anzahl von Inselecken erfolgte.

Um den Prozess gemäß Gleichung (2.20) zu beschreiben, setzt man dort eine effektive Anzahl an Desorptionsplätzen N_{eff} ein. Da der Prozess abhängig von der Anzahl der Desorptionsplätze ist, ist $m = 1$ anzusetzen. Die eigentliche Desorptionsordnung steckt in der Abhängigkeit von N_{eff} von N .

Die Oberfläche sei mit I (zweidimensionalen) Inseln bedeckt, die im Mittel alle $\bar{N}_{Insel} = N/I$ Teilchen enthalten. Jede Insel hat einen Rand, dessen Länge proportional zu $\sqrt{\bar{N}_{Insel}}$ ist. Die Proportionalitätskonstante hängt von der exakten Geometrie der Inseln ab und soll hier nicht weiter diskutiert werden. Damit ergibt sich insgesamt folgender Zusammenhang:

$$N_{eff} \propto I^{1/2} N^{1/2} \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen in die Polanyi-Wigner-Gleichung ergibt sich letztendlich ein Exponent von $1/2$ für N . Bei Berücksichtigung der Inselgeometrie kann ein Ausdruck für den Frequenzfaktor ν hergeleitet werden.

Ein weiterer Spezialfall, der insbesondere für diese Arbeit interessant ist, stellt die Desorption von dreidimensionalen Insel dar. Die Desorption soll von der gesamten Oberfläche der Kristallite erfolgen. Shimada *et al.* [25] diskutieren diesen Fall für das System Vanadyl Phthalocyanin (VOPc) auf KBr(001).

Um N_{eff} zu bestimmen, schätzt man zuerst die mittlere Oberfläche der Kristallite mit $S \propto \bar{V}_{Kristall}^{2/3}$ ab. Dabei ist $\bar{V}_{Kristall} = \bar{N}_{Kristall} V_{Mol}$ das mittlere Volumen einer dreidimensionalen Insel. Die Gesamtzahl der Kristallite auf der Oberfläche sei K . Damit ist $\bar{N}_{Kristall} = N/K$ die Anzahl der Moleküle pro Kristallit. Definiert nun V_{Mol} das Volumen eines Moleküls, so lässt sich für N_{eff} folgender Ausdruck finden:

$$N_{eff} \propto K^{1/3} N^{2/3} \quad (2.23)$$

Bei dieser Betrachtung wurde allerdings vorausgesetzt, dass die Desorptionsplätze alle äquivalent sind. Im Allgemeinen kann allerdings nicht davon aus-

gegangen werden, dass die Aktivierungsenergien E_{des} für alle Seitenflächen eines Mikrokristalliten gleich sind.

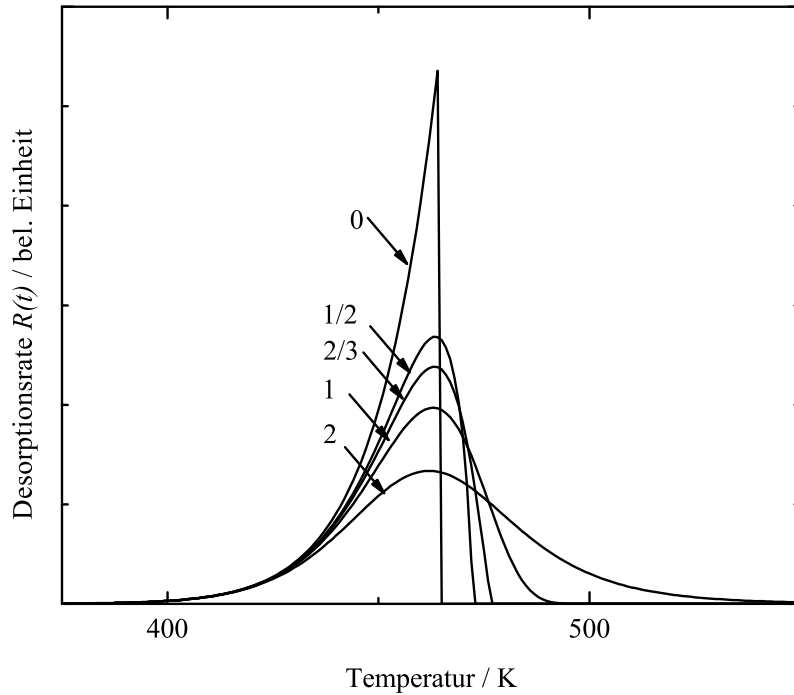


Abbildung 2.15: Übersicht über die verschiedenen Desorptionsordnungen. Alle Spektren entsprechen der gleichen Bedeckung. Sie wurden mit folgenden Parametern simuliert: $E_{Des} = 1,3 \text{ eV}$ und $\nu_m = 10^{-13} \text{ s}^{-1}$

Abbildung 2.15 zeigt simulierte Desorptionsspektren verschiedener Reaktionsordnung. Zur Erzeugung der Spektren wurde nur die Desorptionsordnung variiert; die Aktivierungsenergie E_{Des} und der Frequenzfaktor ν_m sind für alle Spektren gleich gewählt. Die Abbildung zeigt, wie sich die Symmetrie der Kurven mit der Desorptionsordnung ändert. Während für die Desorption nullter Ordnung die rechte Seite steil abfällt, ist die Kurve zweiter Ordnung nahezu symmetrisch bezüglich ihres Maximums.

Die Annahme eines gleichen Präexponentialfaktors ν_m entspricht nicht der Realität. Wie bei [24] nachzulesen ist, ist der Präexponentialfaktor stark von der Reaktionsordnung abhängig. Liegt er für $m = 1$ bei $\nu_1 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, ist er für $m = 0$ bereits $\nu_0 \approx 10^{24} \text{ s}^{-1}$ – also um etwa 11 Größenordnungen angewachsen.

2.2.3 Experimentelle Umsetzung

Das Schema 2.6 verdeutlicht bereits die wesentlichen Probleme der Thermischen Desorptionsspektroskopie. Die Temperatur der Oberfläche muss möglichst genau gemessen werden. Hierzu kann beispielsweise ein Thermoelement direkt an der Probe befestigt werden. Weiterhin ist eine Temperaturregelung unerlässlich. Meist werden für dieses Experiment lineare Temperaturrampen mit einer Steigung von $0,1 \text{ K/s}$ bis 5 K/s verwendet.

Ein weiteres Problem liegt darin, die Fläche, von der die nachzuweisenden Teilchen desorbieren, genau zu definieren. Die Zeichnung 2.6 deutet an, dass auch der Probenhalter unter Umständen mit den entsprechenden Adsorbaten belegt ist. Im Fall organischer Moleküle kann man dieses Problem lösen, indem eine Aufdampfmaske den Bereich begrenzt, der mit Molekülen bedeckt wird. Dies ist allerdings nur für Adsorbate möglich, die sich durch Molekularstrahlepitaxie aufbringen lassen und die einen hohen Haftkoeffizienten besitzen.

Ist die Verwendung einer Aufdampfmaske (siehe Abbildung 2.20) nicht möglich, so kann man das Sichtfeld des Detektors einschränken. Dies kann durch einen geeigneten Detektor geschehen. Da meist zur Detektion ein Quadrupolmassenspektrometer eingesetzt wird, bietet sich hier z.B. der Einsatz einer so genannten Cross-Beam-Ionenquelle (siehe Abbildung 2.21) an, da diese bereits eine Richtwirkung besitzt. Der Akzeptanzkegel der Ionenquelle lässt sich aber auch durch den Einsatz einer Blende oder besser eines Blendensystems verkleinern. Um den Restgasdruck innerhalb des Massenspektrometers zu verringern und damit dessen Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen, kann das Massenspektrometer differentiell gepumpt werden.

Der Grund, ein Massenspektrometer für die Detektion der desorbierten Teilchen einzusetzen, ist offensichtlich: Mit dem Quadrupol lassen sich die Atome und Moleküle, die von der Oberfläche stammen, massenselektiv nachweisen. Dies erlaubt auch Rückschlüsse darauf, ob eine molekulare Spezies intakt oder nur fragmentiert desorbiert. Allerdings kann auch die Ionenquelle Ursache einer beobachteten Fragmentierung sein. Es ist daher wichtig, den Partialdruck aller denkbaren Fragmente und natürlich den des Moleküls selbst mit dem Massenspektrometer aufzunehmen.

2.3 Aufbau des Experiments

Reproduzierbare Ergebnisse lassen sich nur erzielen, wenn die Probenpräparation unter kontrollierten Bedingungen abläuft. Um die Beeinflussung der Ergebnisse durch Verunreinigungen gering zu halten, ist man in der

grundlagenorientierten Oberflächenphysik daher dazu übergegangen, Proben im Ultrahochvakuum (UHV) herzustellen und zu analysieren. Als Ultrahochvakuum wird ein Restgasdruck im Rezipienten von unter 10^{-7} mbar bezeichnet. Details zu den verwendeten Pumpen, Dichtungen und Materialien für Bau des Rezipienten sollen hier nicht dargestellt werden. Sie können in der Standardliteratur der Oberflächenanalytik, z.B. [18], nachgelesen werden.

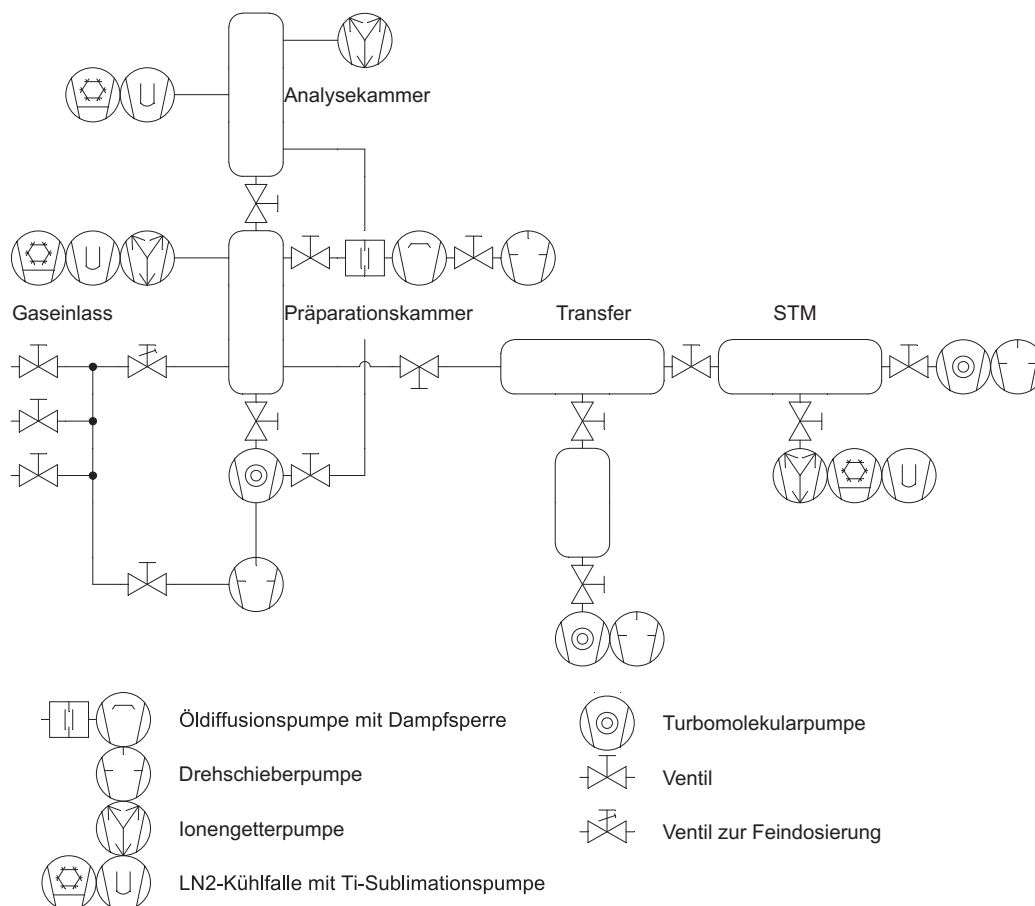


Abbildung 2.16: Vereinfachtes Schema des UHV-Systems: Abgebildet ist das Pumpensystem und die Verbindung der Kammern der verwendeten Messapparatur.

Der für diese Arbeit verwendete UHV-Rezipient basiert auf einem kommerziellen System der Firma Vacuum Generators. Im Verlauf der Dissertationen von Markus Gabriel [26], Tobias Kunstmann [27] und Meike Stöhr [28] wurde das ESCA-Lab MK II um ein STM samt Transfersystem und Schleuse erweitert. Modifikationen des Pumpsystems und der Manipulatoren wurden für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente durchgeführt. Insbeson-

dere die STM-Steuerung wurde auf ein neueres System umgestellt.

Abbildung 2.16 zeigt die Endausbaustufe des Vakuumsystems. Insgesamt lässt sich das komplexe UHV-System in die vier Komponenten Präparationskammer, Analysekammer, STM und Transfer/Schleuse einteilen. Ein bidirektionales Transfersystem erlaubt den Austausch der Proben zwischen ESCA-Lab (Präparations- und Analysekammer), STM und Schleuse, ohne das Vakuum zu brechen. Details des Transfersystems zeigt die Abbildung 2.17. Alle vier Komponenten sind durch Ventile voneinander getrennt und können separat belüftet und abgepumpt werden. Die Trennung zwischen präparativen und analytischen Techniken erlaubt ein Höchstmaß an Sauberkeit der Proben. Allein das Quadrupolmassenspektrometer, das für die TDS-Messungen eingesetzt wird, ist als Untersuchungsmethode an der Präparationskammer integriert, da es auch zur Kontrolle des Schichtwachstum eingesetzt wird. Das Vakuumsystem wird standardmäßig über Ionengetterpumpen unter UHV gehalten. Die Präparationskammer ist zusätzlich mit einer Öldiffusionspumpe ausgestattet, um während des Sputterprozesses das anfallende Argon-Gas zu pumpen. Die Schleuse wird über eine Turbomolekularpumpe abgepumpt. Es wurde in allen Kammern ein Enddruck besser als 5×10^{-10} mbar erreicht.

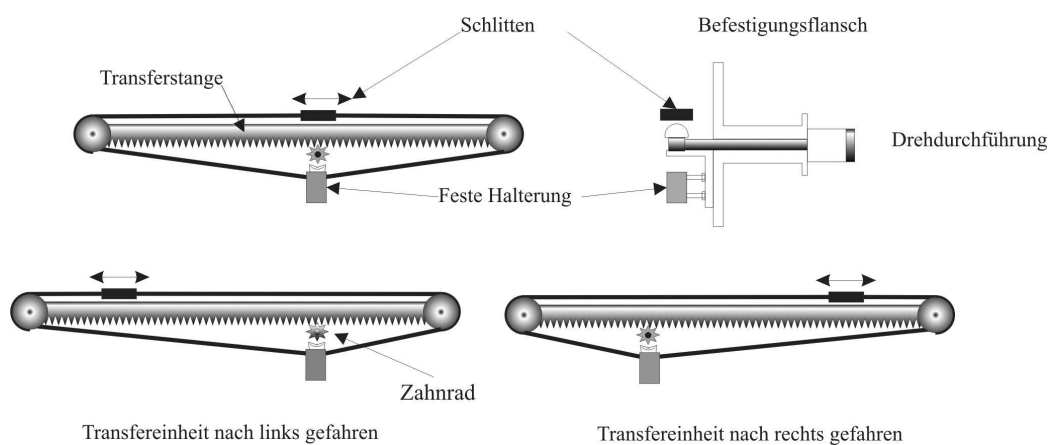


Abbildung 2.17: Schema des Transfersystems zwischen STM und übriger UHV-Anlage. Eine Transferstange wird über eine Drehdurchführung bewegt. Auf der Transferstange sitzt ein Schlitten. Dieser kann durch ein Stahlband auf der Transferstange bewegt werden. Da das Stahlband unterhalb der Drehdurchführung fixiert ist und seinerseits selbst um die Transfersstange läuft, ist die Bewegung des Schlittens auf der Transferstange mit der der Stange gekoppelt. Die Abbildung wurde aus [27] entnommen.

2.3.1 Konstanzer STM

Von zentraler Bedeutung für diese Arbeit sind die STM-Messungen. Sie wurden mit einem von Prof. Rolf Möller, damals noch in Konstanz, gebauten STM durchgeführt. Das Rastertunnelmikroskop ist in einer separaten UHV-Kammer untergebracht, die von einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe unter Vakuum gehalten wird. Der Druck in dem Vakuumsystem liegt im Normalbetrieb bei etwa 2×10^{-11} mbar, so dass ein Mikroskopieren der Proben über mehrere Tage möglich ist.

In der Kammer angebracht ist auch ein Probenkarussell mit insgesamt 10 Plätzen. Der Probenwechsel erfolgt unter Zuhilfenahme eines Wobbelsticks.

Die STM-Kammer und die Pumpen sind in einem mit Sand gefüllten Stahlrohrgestell eingebaut. Das Stahlrohrgestell, das auch einen optischen Tisch trägt, ist durch vier pneumatische Füße vom Fußboden entkoppelt, damit Gebäudeschwingungen und Trittschall nicht auf das Experiment übertragen werden.

Konzeption des STMs

Bei der Konstruktion des STMs wurden mehrere Gesichtspunkte berücksichtigt:

- Das Design soll möglichst kompakt sein, um eine hohe Eigenresonanzfrequenz zu erhalten.
- Das STM soll von seiner Umgebung entkoppelt sein.
- Das Experiment soll im UHV eingesetzt werden.

Die beiden ersten Punkte muss man eigentlich als einen sehen. Schließlich dient beides der Schwingungsentkopplung. Der letzte Punkt scheint unbedeutend. Eine Konsequenz hieraus ist, dass auf Klebeverbindungen innerhalb des Rastertunnelmikroskops verzichtet wurde, da der Klebstoff das Risiko birgt, dass er ausgast und so den Enddruck begrenzt. Daher wurden alle mechanischen Verbindungen entweder geschraubt oder gesteckt.

Abbildung 2.18 zeigt einige Details des Mikroskops. Die STM-Grundplatte (11) ist über zwei Haltestifte (12) an einem 150er CF-Flansch montiert. Um das Gewicht des STM an sich aufzunehmen, wird die Grundplatte in der Kammer geführt. Die Führungsschiene selbst ist mit Viton¹³ von der eigentlichen Kammer entkoppelt. Ein Viton-Plattenstapel (8) auf der Grundplatte

¹³Viton® ist ein eingetragenes Warenzeichen der Firma DuPont. Es handelt sich hierbei um ein Fluorelastomer.

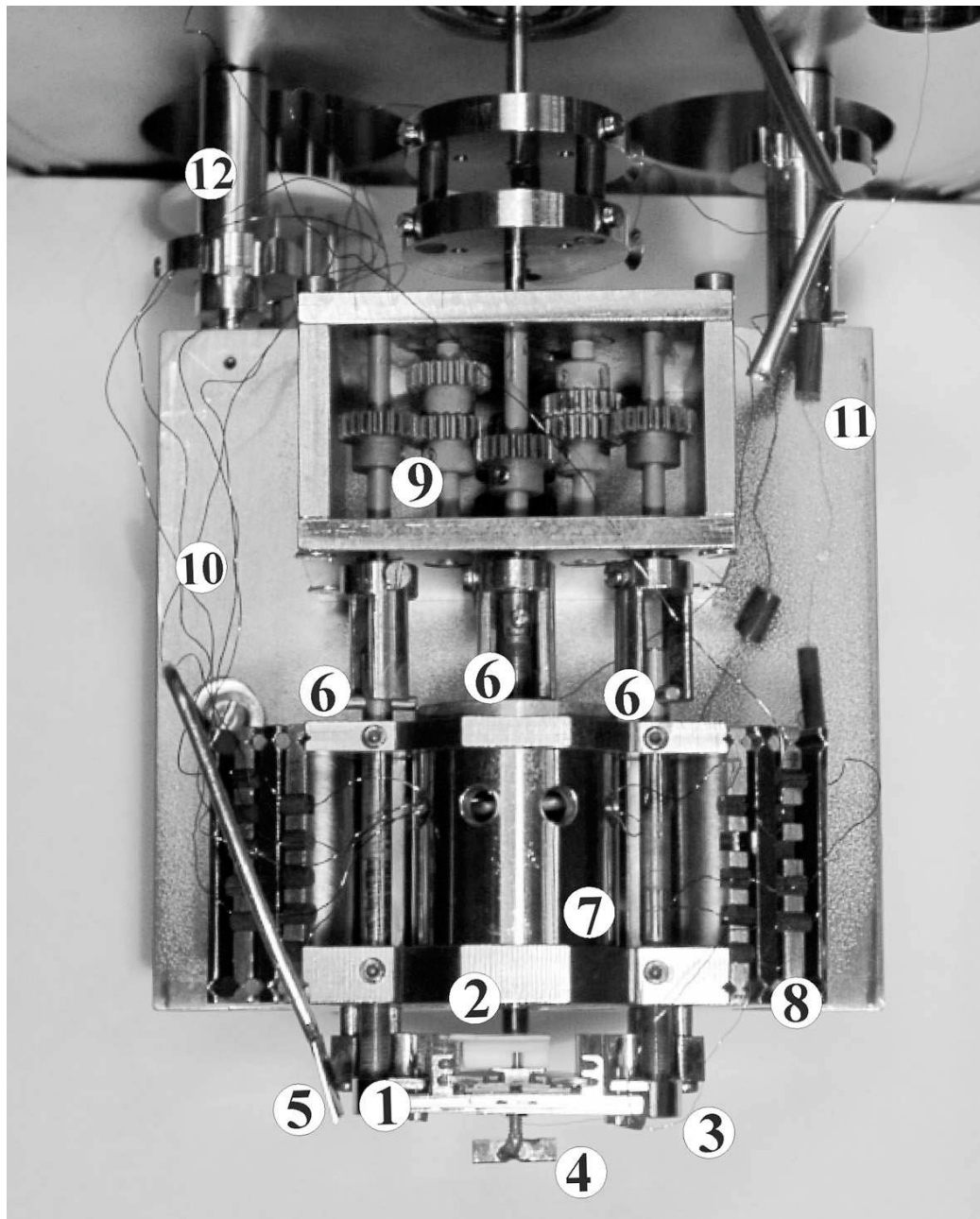


Abbildung 2.18: Foto des STMs: 1) Probenaufnahme 2) STM-Spitze 3) Tunnelstromdraht 4) Schraube zur Fixierung des Probenträgers 5) Spiegel zur Kontrolle des Spitzenwechsels 6) Feingewindestangen und Klauenkupplung 7) Mikroskopkörper mit Piezoröhrenscanner im Innern 8) Viton-Plattenstapel zur Schwingungsdämpfung 9) Getriebe 10) Drähte zur Hochspannungsversorgung des Scanners 11) Grundplatte 12) Haltestangen.

nimmt dann den eigentlichen Mikroskopkörper (7) auf. Dieser enthält einen Tubescanner, der die Spitze über die Probe rastert. An der Spitze (2) liegt die Tunnelspannung U_{Bias} an. Die Proben, im konkreten Fall Metalleinkristalle, werden auf Probenträgerplättchen der Firma Omicron montiert. Diese werden von oben in die Probenaufnahme (1) gesteckt und mittels einer Schraube (4) fixiert. Dabei wird die Probenaufnahme selbst magnetisch gehalten.

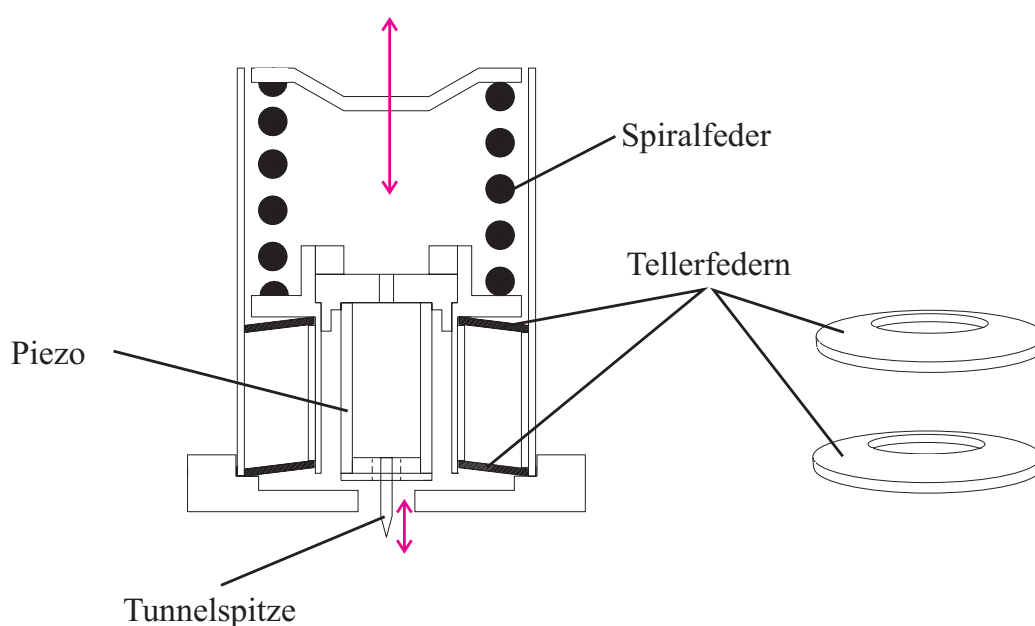


Abbildung 2.19: Skizze des STM-Feintriebs: Die Einstellschraube (nicht gezeigt) drückt auf ein System bestehend aus einer Spiralfeder und zwei Tellerfedern.

Zur Annäherung von Probe und Spitze ist eine komplexe Mechanik nötig, die von Außen über eine Drehdurchführung bedient wird. Die Aufgabe, die Drehbewegung auf die verschiedenen Gewindestangen (6) innerhalb des Mikroskops zu verteilen, übernimmt das Getriebe (9). Die Klauenkupplungen zwischen Getriebe und Gewindestangen erlauben dabei auch eine völlige Endkopplung von Getriebe und Mikroskop. Durch das Getriebe können einzelne Gewindestangen oder gleichzeitig eine ganze Gruppe ausgewählt werden. Damit kann nicht nur zwischen zwei Annäherungsmechanismen („Grob-“ und „Feintrieb“) ausgewählt, sondern auch die Probe verkippt werden. Für die grobe Annäherung zwischen Probe und Spitze wird die Probenaufnah-

me bewegt. Eine direkte Bewegung der Probe durch Feingewindeschrauben ist nur bis zu Verschiebung von etwa einem Hundertstel Millimeter sinnvoll. Danach ruckeln die Schrauben in den Gewinden zu sehr. Daher ist in den Mikroskopkörper ein weiterer Annäherungsmechanismus integriert, der die Schraubenbewegung durch einen Federmechanismus um den Faktor 1:100 heruntersetzt. Hiermit wird der Tubescanner definiert an die Probe herangefahren. Details hierzu zeigt das Schema 2.19.

Präparation der Tunnelspitzen

Als Ausgangsmaterial für die Tunnelspitzen wird ein 0,5mm starker Wolfram-Draht verwendet. Die eigentliche Form der Tunnelspitze wird durch einen elektrochemischen Ätzprozess mit Natronlauge hergestellt. Details hierzu finden sich unter anderem in der Referenz [29]. Nach dem Ätzprozess ist normalerweise die Oberfläche der Spitze mit Wolframoxid belegt. Um diese Schicht zu entfernen, hat sich ein kurzzeitiges Aufheizen der Spitze durch Elektronenstoß bewährt. Der genaue Aufbau hierzu wird bei [28] beschrieben.

Der letzte Präparationsschritt erfolgte meist direkt vor der eigentlichen Messung: Dabei wird die Spitze vor einem Kupfer-Blech ins Tunneln gebracht. Durch eine Erhöhung der positiven Tunnelspannung wird der Abstand zwischen Probe und Spitze gezielt vergrößert. Da die Abstandsregelung eingeschaltet bleibt, wird die Regelung die Spitze aufgrund des erhöhten Tunnelstroms zurückziehen. Beim Erreichen einer ausreichenden Feldstärke setzt ein Feldemissionstrom zwischen Spitze und Probe ein. Dies macht sich im Z-Signal durch eine größere Steigung bemerkbar. Jetzt kann man die Abstandsregelung anhalten und die Spannung bzw. den Strom weiter erhöhen. Dabei wird das Netzteil normalerweise in Strombegrenzung betrieben. Typische Werte für den verwendeten Aufbau sind 350 V und 30 μA . Dabei ist allerdings noch ein Schutzwiderstand von 10 M Ω zu beachten, der in Reihe geschaltet ist. Dieser Prozess wird beendet, wenn längere Zeit die Spannung über Probe und Spitze unverändert bleibt. Die Idee ist nun, dass durch die hohen Feldstärken und die austretenden Elektronen Adsorbate entfernt sowie die Form der Spitze stabilisiert wird.

Datenerfassung und -verarbeitung

Die Steuerung des Rastertunnelmikroskops wurde während der Erstellung dieser Dissertation mehrfach überarbeitet. Am Anfang stand ein System mit komplett analoger Regelung, einem Computer zur Steuerung der Topografie und einem weiteren zur Steuerung der Spektroskopie. Infolge der Umstellung

auf die neue Messsoftware GXSM¹⁴ erfolgt sowohl die Z-Regelung als auch die Rastergeneration und die Kontrolle der Tunnelspannung über einen so genannten *digital signal processor* (DSP).

Die Software GXSM[30] ist ein *open source*-Projekt, das unter der *GNU public license*¹⁵ steht und von Percy Zahl im Jahre 1998 initiiert wurde. Die Software basiert auf dem Betriebssystem Linux, das ebenfalls frei verfügbar ist.

Teil dieser Arbeit war die aktive Mitgestaltung der Software GXSM. Dabei wurden unter anderem folgende Programmmodule entwickelt:

- Das „PanView“-Plugin erlaubt die Anzeige des aktuellen Scanfensters innerhalb des maximalen Scanbereichs. Weiterhin wird die aktuelle Position der Sonde angezeigt und Warnungen generiert, wenn der angestrebte Bildbereich außerhalb des Scanbereichs liegt.
- Das „WSxM“-Plugin dient als Schnittstelle zur Auswertungssoftware WSxM. Es stellt sowohl eine Exportfunktion wie auch eine rudimentäre Importfunktion der Topografiedaten dar.
- Der „Converter“ erlaubt die automatische Konvertierung eines ganzen Verzeichnisses. Die Umwandlung ist zur Weiterverarbeitung nötig, da das von GXSM verwendete netcdf-Dateiformat nicht ausreichend von der Auswertungssoftware WSxM unterstützt wird.
- Zur Steuerung der „Vectorprobe“-Funktion der Signal Ranger-Karte wurde ein Front-End implementiert.

Herzstück der Steuerung ist der DSP. In der aktuellen Version der Steuerelektronik wird eine DSP-Platine der Firma SoftDB verwendet, die autark ohne PC arbeiten kann. Die SignalRanger-Karte benutzt den USB-Anschluss des Computers zum Datenaustausch. Der hierauf integrierte 100 MHz TMS320VC5402 DSP von Texas Instruments erlaubt eine Datenerfassung bzw. Datenausgabe mit bis zu 22 kHz. Die Messkarte ist mit 8 Analog-Digital-Wandler und 8 Digital-Analog-Wandlern ausgestattet, die jeweils mit 16 Bit Genauigkeit arbeiten.

Der DSP wird auf Ausgabe-Seite um einige Elektronik-Module ergänzt. Beispielsweise übernehmen sie eine weitere Filterung der Signale und eine Anpassung der Spannungen. Diese ist nötig, da das SignalRanger-Board nur eine maximale Ausgangsspannung von $\pm 2,05$ V liefert. Der Piezo wird aber mit

¹⁴Der Programmname ist ein Akronym für Gnome X Scanning Microscopy. Details zum Projekt finden sich im Internet unter gxsm.sf.net und sranger.sf.net.

¹⁵Details hierzu finden sich auf der Webseite www.gnu.org/copyleft/gpl.html

Hochspannungen von $\pm 150\text{V}$ betrieben. Auch die Steuerung der Annäherung von Spitze und Probe erfolgt mit analoger Unterstützung. Zur Erhöhung der Auflösung wird ein analoges Offset-Signal zum Z-Signal der Karte addiert. Dies erlaubt den Bereich, den der DSP ausregelt, wesentlich einzuschränken und damit die Regelgenauigkeit durch eine Verkleinerung der effektiven digitalen Schrittweite zu erhöhen.

Zur Auswertung der Daten wurde auf die Software WSxM der Firma Nanotec Electrónica¹⁶ zurückgegriffen. Das Programm ist ebenfalls frei verfügbar und läuft auf Windows-Betriebssystemen. GXSM besitzt zwar auch viele hoch entwickelte Funktionen zur Bildaufbereitung, doch ist WSxM an dieser Stelle wesentlich bedienerfreundlicher. WSxM stellt verschiedene Funktionen zur Verfügung, die beispielsweise einen Ebenenabzug, einen Linienabzug und die Entfernung von Spikes erlauben. Implementiert sind auch unterschiedliche Darstellungsmodi von der dreidimensionalen Darstellung der Topografie bis hin zum Konturplot. Letztendlich stellt es auch Möglichkeiten zur Verfügung, die Daten als Bitmap oder ASCII-Daten zu exportieren.

2.3.2 ESCA-Lab

Die Bezeichnung ESCA ist ein Akronym für Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse/*electron spectroscopy for chemical analysis*. Auf das eigentliche ESCA-Experiment soll hier nicht eingegangen werden, da diese Details für die dargestellten Messungen irrelevant sind. Das „MK II“ der Firma Vacuum Generators wird ausführlich in anderen Arbeiten [26, 27, 28] beschrieben. Das ESCA-Lab ist insofern für die nachfolgend beschriebenen Experimente wichtig, da hier die Proben für die STM-Messungen präpariert wurden. Weiterhin fanden auch die Thermo-Desorptionsmessungen im ESCA-Lab statt.

Technische Details der Probenpräparation

Als Proben wurden für diese Arbeit verschieden orientierte Einkristalle aus Kupfer, Gold und Silber verwendet. Die Einkristalle wurden auf Proben-trägerplättchen der Firma Omicron befestigt. Die Präparation der sauberen Metalloberflächen verläuft für alle Metalle ähnlich und soll hier beschrieben werden:

Eine selbstgebaute Ionenquelle erlaubt das Abtragen der Oberfläche auf atomarer Skala. Ein Wolfram-Filament erzeugt Elektronen, die durch Stoßprozesse Argon-Atome ionisieren. Hierzu wird Argon-Gas in die Quelle eingelassen. Der Argon-Partialdruck in der Präparationskammer steigt dabei auf

¹⁶Die Software kann von der Webseite www.nanotec.es heruntergeladen werden.

etwa 2×10^{-5} mbar. Die erzeugten Ionen werden durch eine Optik kollimiert und durch eine Hochspannung von 1,5 kV auf die Probe beschleunigt. Der resultierende Ionenstrom auf der Probe liegt bei etwa $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Da der Sputterprozess eine große Anzahl an Defekten in der Oberfläche erzeugt, wird die Probe anschließend geheizt. Hierfür ist der Manipulator mit einem 90 W-Filament ausgestattet, das sich direkt unterhalb des Kristalls befindet. Die maximal erreichbare Probertemperatur liegt bei etwa 1000 K. Zum Ausheilen der Cu(111)-Oberfläche wird die Probe ca. eine Stunde lang auf 820 K gehalten. Mit flüssigem Stickstoff kann die Probe auf bis zu 100 K herunter gekühlt werden. Dies ist vor allem für die TDS-Experimente wichtig.

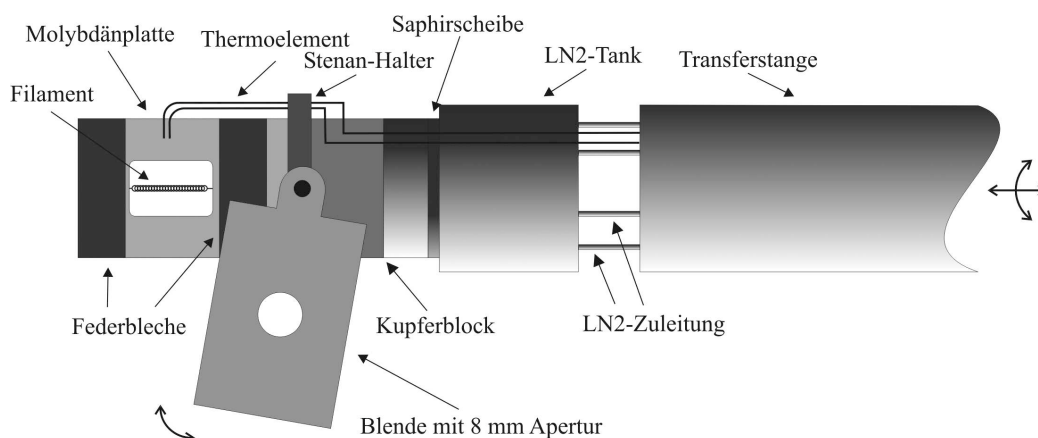


Abbildung 2.20: Schema des Manipulatorkopfes in der Präparationskammer der ESCA. Die Zeichnung wurde der Referenz [27] entnommen.

Der Sputter/Ausheil-Zyklus muss unter Umständen mehrfach wiederholt werden, bis die Probe sauber ist. Messungen mit dem STM und XPS geben Auskunft über den Grad der Verschmutzung. Gerade bei der Reinigung der Kupfer-Oberflächen hat sich ein weiterer Reinigungsschritt als sinnvoll erwiesen: Die Probe wird bei einer Temperatur von 520 K einem Sauerstoff-Partialdruck von etwas 1×10^{-6} mbar für eine halbe Stunde ausgesetzt. Dabei adsorbiert atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche, der mit anderen, vor allem kohlenstoffhaltigen Adsorbaten reagiert. Diese können dann thermisch desorbiert werden. Der molekulare Sauerstoff kann wie andere Gase über ein Dosierventil bzw. das Gaseinlasssystem der Kammer zugeführt werden.

Präparation der Molekülschichten

Zur Präparation der Molekülschichten ist die Kammer mit einer Molekülverdampferzelle ausgestattet, die im Selbstbau entstanden ist. Die Be-

sonderheit des Molekülverdampfers ist, dass er mit drei Quarztiegeln und damit drei verschiedenen Molekülen bestückt werden kann. Eine Blende, die über eine Drehdurchführung bedient werden kann, gibt einen oder zwei der Tiegel frei, so dass auch ein gleichzeitiges Verdampfen von zwei Molekülen prinzipiell möglich ist. Die Temperatur der Tiegel wird jeweils über ein Typ K-Thermoelement von einem PID-Regler konstant gehalten. Die Teilchenrate wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer kontrolliert.

Um den Bereich auf der Probe genau zu definieren, der mit Molekülen bedeckt ist, ist der Manipulator mit einer drehbaren Blende ausgestattet. Details hierzu zeigt die Abbildung 2.20. Zum Aufbringen der Moleküle wird diese über die Probe gedreht. Für alle anderen präparativen Schritte (Sputtern, Ausheilen, TDS, ...) ist sie um etwa 90° weg gedreht und gibt die Sicht auf die Probe frei. Die kreisförmige Öffnung der Blende hat einen Durchmesser von etwa 8 mm. Die experimentelle Überprüfung hat gezeigt, dass bei der Desorption kein Beitrag von der Blende nachgewiesen werden kann. Dies liegt daran, dass die Blende an den Wärmetauscher gekoppelt ist, der mit flüssigem Stickstoff betrieben wird. Hierdurch kann verhindert werden, dass sich die Blende beim Heizen der Probe allzu stark erwärmt.

Die Zeichnung 2.20 zeigt auch das Thermoelement, das zur Einstellung der Temperatur mittels eines PID-Reglers der Firma Eurotherm verwendet wird. Eingesetzt wird ein Typ K-Thermoelement. Die Besonderheit dieser Temperaturmessung ist, dass die beiden Thermoelementdrähte aus Chromel und Alumel erst über die Probe einen geschlossenen Stromkreis bilden. Dies stellt sicher, dass tatsächlich die Temperatur der Probe gemessen wird.

Technische Details der Probenanalyse

Ein zentrales Instrument der Probenanalyse und -präparation ist das Massenspektrometer. Es ist gegenüber dem Molekülverdampfer eingebaut, so dass es zur Bestimmung der Teilchenrate eingesetzt werden kann. Darüber hinaus erlaubt es eine massenspektrometrische Analyse des Restgases sowie des Molekularstrahls aus den Verdampferzellen. Auch bei den TDS-Messungen wird es als Detektor eingesetzt. Für dieses Experiment kann die Probe auf dem Manipulator so gedreht werden, dass sie in Richtung des Massenspektrometers zeigt.

Es handelt sich bei dem Instrument um ein Quadrupolmassenspektrometer der Firma Pfeiffer-Vacuum vom Typ QMG 422. Das 8mm-Stabsystem des Quadrupols und der 1,3MHz-RF-Generator erlauben es, einen Massenbereich von 0 u bis 2048 u¹⁷ abzuscanen.

¹⁷Die Einheit u steht für *atomic mass unit*. 1u entspricht hierbei dem zwölften Massenteil eines einzelnen Atomes des C¹²-Isotops.

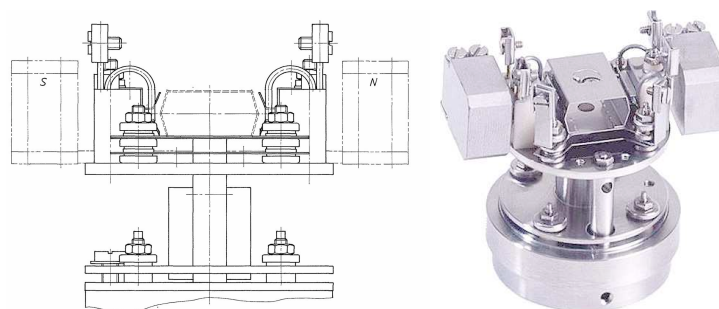


Abbildung 2.21: *Cross beam*-Ionenquelle mit Magneten zur Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit. Das Schema (links) und das Foto (rechts) wurde der Betriebsanleitung des Pfeiffer Vacuum QMG422 entnommen.

Das Quadrupolmassenspektrometer ist ferner mit einer *cross beam*-Ionenquelle (siehe Abbildung 2.21) ausgestattet. Durch eine spezielle „Dünnschichtkonstruktion“ mit einer geringen Wärmeleitung erreicht das Quelleninnere Temperaturen von bis zu 200 °C, so dass eine Kondensation des Restgases vermieden wird. Hierdurch bedingt steigt die Nachweisempfindlichkeit, da weniger Teilchen von der Ionenquelle selbst desorbieren. Der eigentliche Teilchennachweis kann je nach Druckbereich über einen Faraday-Cup oder einen Sekundärelektronenvervielfacher erfolgen. Eine Konversionsdynode schützt den Sekundärelektronenvervielfacher vor schweren Ionen, die ihn zerstören würden, und sorgt gleichzeitig für eine hohe Effizienz beim Nachweis schwerer Teilchen. Die Nachweisgrenze des detektierten Stroms liegt bei $1 \times 10^{-13} \text{ A}$.

Kapitel 3

Die untersuchten Systeme

3.1 Das Substrat: Cu(111)

Kupfer gehört wie die Edelmetalle Gold und Silber zu den Übergangsmetallen der ersten Nebengruppe. Wegen seiner guten elektrischen Leitfähigkeit – der spezifische Widerstand liegt bei $\rho = 1,7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ – und großen Verfügbarkeit ist es Grundlage der modernen Elektronik.

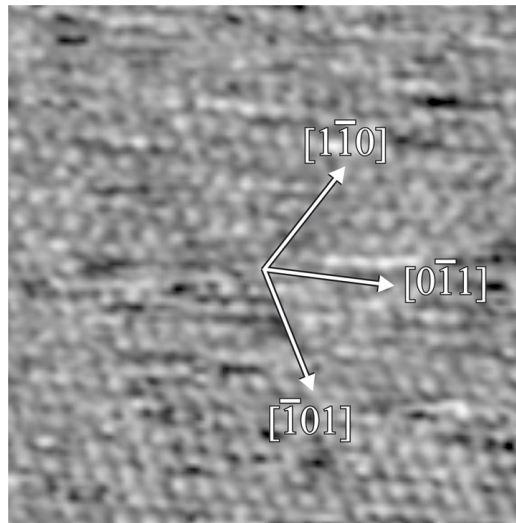


Abbildung 3.1: Atomar aufgelöstes STM-Bild der Cu(111)-Oberfläche. Das Bild zeigt einen $5,2 \text{ nm} \times 5,2 \text{ nm}$ großen Bereich. Die Tunnelparameter waren $U_{Bias} = -0,25 \text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 195 \text{ pA}$. Die Einheitszellenvektoren sind um einen Faktor fünf zu groß dargestellt.

Das Element Kupfer, chemisches Zeichen „Cu“, hat die Ordnungszahl 29. Es sind drei Isotope bekannt, von denen aber nur ^{63}Cu und ^{65}Cu ei-

ne praktische Rolle spielen. Das Auftreten der Isotope muss unter anderem beim massenspektrometrischen Nachweis von Kupfer-Phthalocyanin (siehe Abschnitt 3.2.2) beachtet werden.

Der kristalline Festkörper ist durch eine fcc-Struktur¹ gegeben. Die Gitterkonstante wird unter anderem bei Straumanis *et al.* [31] mit 0,361 nm angegeben. Damit ergibt sich in der (111)-Ebene, die innerhalb dieser Arbeit als Substrat dient, ein Abstand nächster Nachbarn von 0,256 nm. Die Abbildung 3.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendete Cu(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung. Eine weitere relevante Größe ist die Stufenhöhe dieser Oberfläche. Sie liegt bei 0,209 nm.

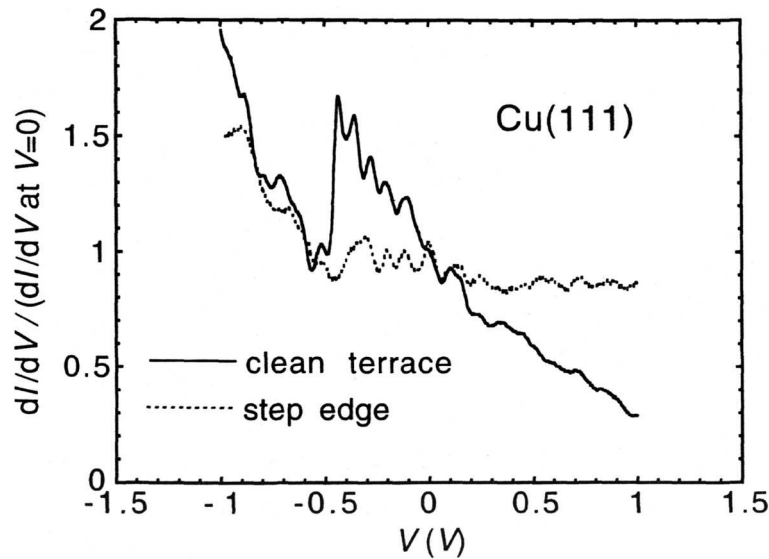


Abbildung 3.2: Differentielle Tunnelleitfähigkeit für Cu(111) nach Crommie *et al.* [32]. Die Strom-Spannungskennlinien wurden mit einem STM/Lock-In-Verstärker aufgenommen. Die Tunnelspannung bezieht sich hier – im Gegensatz zu dieser Arbeit – auf die Spannung der Probe gegenüber der Tunnelspitze.

Eine Besonderheit der (111)-Oberfläche ist der Oberflächenzustand, der eine parabolische Dispersionsrelation besitzt. Dieser wurde beispielsweise von Gartland und Slagsvold [33] mit ARUPS² untersucht. Der Oberflächenzustand liegt gemäß obiger Autoren 0,4 eV unterhalb des Fermi-

¹fcc ist ein Akronym für *face-centered cubic*. Es handelt sich dabei um ein kubisches Gitter, auf dessen Flächenmittelpunkten jeweils ein weiteres Atom sitzt.

²Die winkelaufgelöste (engl. *angle resolved*) Aufnahme der Photoelektronenspektren (UPS) erlaubt die Messung der Dispersionsrelation.

Levels. Bereits in dieser frühen Arbeit wird darauf verwiesen, dass der Oberflächenzustand während der Adsorption von Sauerstoff verschwindet. Weitergehende Untersuchungen diesbezüglich führten Forster *et al.* [34] mit Edelgasen als Adsorbat durch. Sie konnten zumindest eine Verschiebung des Oberflächenzustands in Richtung Fermi-Energie beobachten.

Auch im STM kann dieser Oberflächenzustand beobachtet werden. Crommie und Koautoren [32] wiesen ihn in der differentiellen Tunnel-Leitfähigkeit nach. Die Abbildung 3.2 zeigt ein Diagramm aus der Veröffentlichung. Der scharfe Abfall des Signals bei einer Tunnelspannung (der Probe gegenüber der Spitze) von $-0,45\text{ V}$ kann dem Oberflächenzustand zugeschrieben werden. Da der Oberflächenzustand an Stufenkanten und anderen Defekten gestreut wird, bildet er charakteristische stehende Wellen in der lokalen Zustandsdichte. Diese Interferenzmuster werden bei tiefen Temperaturen (und damit geringer Dämpfung) direkt in der STM-Topografie abgebildet [32, 35].

3.2 organische Halbleiter

Die Elektronik hat schon einige Entwicklungsschübe erlebt. Batterien und Generatoren ermöglichten die systematische Erforschung des Naturphänomens Elektrizität. Nichtlineare Bauteile wie die thermionische Vakuumröhre machten elektronische Geräte vom Radio bis hin zum Computer erst möglich. Die Einführung der Halbleitertechnik auf Basis von Silizium, Germanium und Gallium-Arsenid erlaubte nicht nur die Verkleinerung der Bauteile (Mikroelektronik), sondern machte die Elektronik auch effizienter. Das tragbare Transistorradio ist Symbol dieser Entwicklung.

Ein weiterer Innovationsschritt gleichen Ausmaßes könnte mit der Einführung von Bauelementen auf der Basis organischer Materialien einhergehen. Als flexible Displays, die beispielsweise in die Kleidung integriert sind, werden organische Halbleiter ein ständiger Begleiter der zukünftigen Informationsgesellschaft sein. Hinzu kommen Anwendungen als Solarzellen und chemische Sensoren. Im Gegensatz zu siliziumbasierten Halbleiterbauelementen erlauben organischen Moleküle auch neue Produktionsverfahren: Die Herstellung von Schaltungen am heimischen Drucker ist nur eine Zukunftsversion. Ein Abriss der aktuellen Entwicklung findet sich bei [36].

3.2.1 PTCDA

3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäuredianhydrid³ ist eines der Standardmoleküle im Bereich der organischen Halbleiter. Außerdem hat es aufgrund seiner tiefroten Farbe industrielle Anwendungen als Farbstoff. Die technische Bezeichnung lautet in diesem Zusammenhang „Pigment RED 224“; die Substanz hat die CAS-Nummer 128-69-8⁴. PTCDA gehört zu einer ganzen Klasse von Farbstoffen, die als Kern ein Perylen-Gerüst haben. Diese werden wegen ihrer hohen Temperaturbeständigkeit zum Färben von Polyolefinen sowie als Industrielacke eingesetzt [37].



Abbildung 3.3: Die Ausgangssubstanz 3,4,9,10-Perylentetrakarbonsäuredianhydrid. Vorne links ist eine Probe der Substanz zu sehen, die von der Firma Sigma-Aldrich bezogen wurde. Im Hintergrund ist eine Transferrolle aus einem Laserkopierer platziert. Ihre photoaktive Schicht enthält wahrscheinlich PTCDA.

³Die Abkürzung PTCDA leitet sich von der englischsprachigen Bezeichnung *perylene-tetracarboxylic dianhydride* ab.

⁴CAS ist eine Abkürzung für *chemical abstract service*. Unter der Webseite www.cas.org bietet die American Chemical Society eine entsprechende Datenbank an.

Chemische Struktur und Stabilität

Abbildung 3.4 zeigt die Struktur des Moleküls: Die Ring-Kohlenstoffatome mit ihrer sp^2 -Hybridisierung sind verantwortlich für die planare Struktur des Moleküls. Weiterhin bilden die Kohlenstoffringe ein delokalisiertes π -Elektronensystem aus. Die beiden symmetrisch angebrachten Dianhydrid-Gruppen verzerren durch ihre sechs stark elektronegativen Sauerstoffe die Ladungsverteilung. Die Abbildung 3.5 stellt das hieraus resultierende elektrostatische Potential dar. Insgesamt hat das Molekül eine D_{2h} -Symmetrie. Berücksichtigt man die van der Waals-Radien der Atome, so hat es (in der Ebene) eine Ausdehnung von $1,42 \text{ nm} \times 0,92 \text{ nm}$.

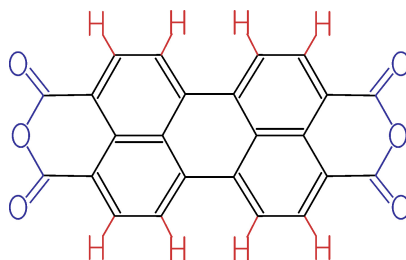


Abbildung 3.4: Strukturformel von PTCDA.

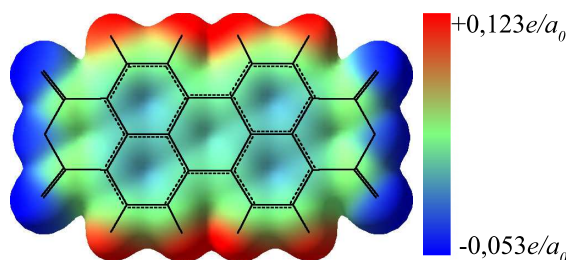


Abbildung 3.5: Elektrostatisches Potential von PTCDA, berechnet mit Hyperchem. Die Einheit e/a_0 bezieht sich auf die Elementarladung e und den Bohrschen Atomradius a_0 .

Aus der Summenformel $C_{24}H_8O_6$ ergibt sich eine Masse von 392,32 u. Abbildung 3.6 zeigt ein Massenspektrum für den Fluss aus der Verdampferzelle. Neben dem eigentlichen Molekül werden Fragmente nachgewiesen. Hierbei spalten sich hauptsächlich CO und CO_2 an den Dianhydrid-Gruppen ab. Dies ist vor allem auf den Elektronenbeschuss innerhalb der Ionenquelle des Quadrupolmassenspektrometers zurückzuführen.

Die Dianhydride spielen als Reaktionszentren innerhalb des Moleküls eine große Rolle. Zusammen mit H_2O können sie wieder in Karbonsäure überführt

werden. Es werden in der Literatur außerdem weitere Zerfallsprozesse berichtet, die mit einer Reaktion der Anhydride einhergehen.

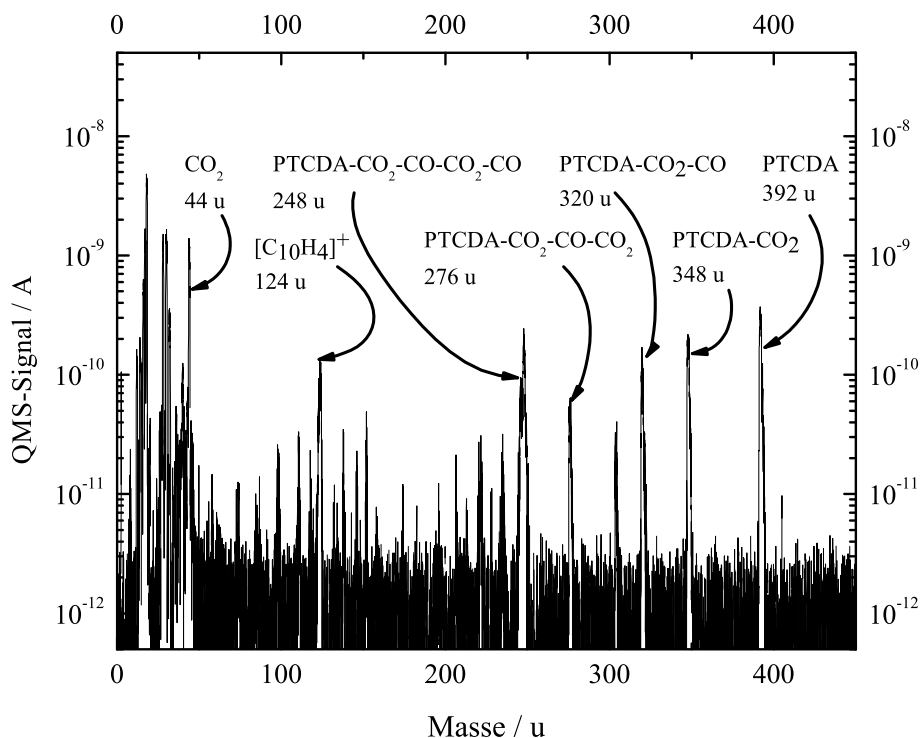


Abbildung 3.6: Restgasspektrum der PTCDA-Quelle: Es kann nicht nur PTCDA nachgewiesen werden, sondern auch Fragmente, die auf eine Abspaltung von CO₂ und CO zurückzuführen sind. Die Quelle hatte eine Temperatur von 300 °C.

Für die vorliegenden Messungen wurde hoch reines PTCDA verwendet, das von der Firma Sigma-Aldrich erworben wurde. Außerdem wurde das Molekül, bevor es in die Molekülverdampferzelle eingesetzt wurde, einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen: Bei einem Druck von < 10⁻⁶ mbar wurde die Ausgangssubstanz in einer Gradientensublimationsanlage umsublimiert. Ein Vergleich der Ausgangssubstanz und des Sublimats mittels einer Elementanalyse hat allerdings gezeigt, dass dieser zusätzliche Reinigungsprozess nicht unbedingt nötig ist, zumal der Molekülverdampfer selbst noch über Stunden ausgegast wird, um leichter flüchtige Verunreinigungen zu entfernen.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass PTCDA eine hohe thermische Stabilität bis ca. 516 °C [38] besitzt. Aufgrund der Tatsache, dass PTCDA in nahezu allen Standard-Lösungsmitteln⁵ unlöslich ist, bietet sich daher das thermische Verdampfen im UHV zur Präparation von Schichten an.

Wird PTCDA über dieses Limit erhitzt, so kommt es zu einer thermischen Zersetzung, wie sie auch schon bei der Ionisierung im Massenspektrometer diskutiert wurde. Sowohl Iqbal *et al.* [39] als auch Kaplan *et al.* [40] berichten von einer grünlich metallischen Ablagerung bei Temperaturen um 700 °C. Das Endprodukt dieser Zersetzung ist neben Wasserstoff, CO und CO₂ ein intrinsisch leitendes Polymer, Polyperi-Naphthalene. Als ein Zwischenprodukt entsteht auch 3,4-Perylendikarbonsäuremonoanhydrid (PDCMA).

Die Polymerisation kann auch durch Plasmen sowie Laser- oder Elektronenbeschuss aktiviert werden. Eine Übersicht über die verschiedenen Experimente findet sich bei Chi Yu [41] und Murakami [42]. In diesen Arbeiten wird auch das in Abbildung 3.7 dargestellte Zersetzungsschema diskutiert.

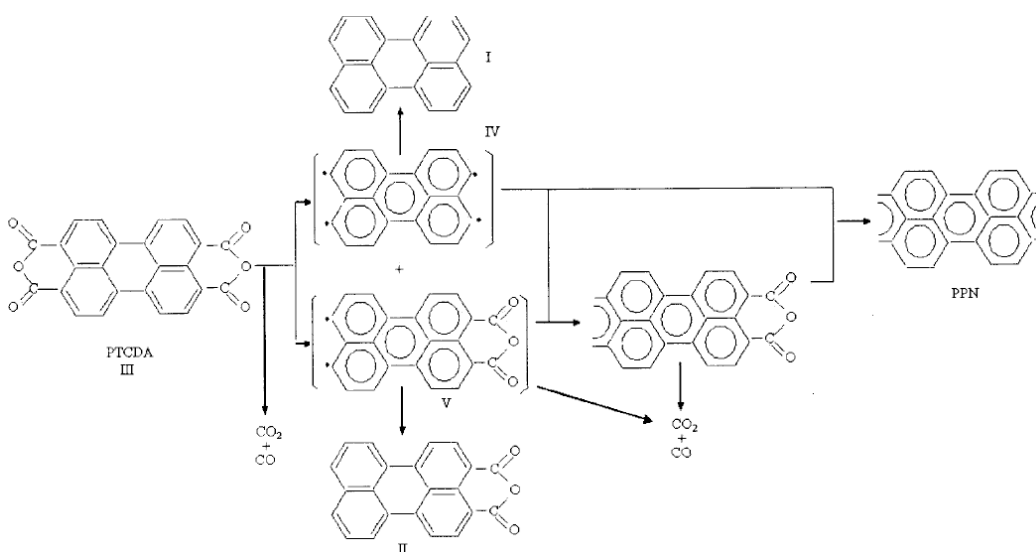


Abbildung 3.7: Polymerisation von PTCDA gemäß Referenz [42]. Die Ausgangssubstanz (PTCDA, III) kann durch Abspaltung von CO und CO₂ in Perylen (I) und PDCMA (II) bzw. die entsprechenden Radikale (IV und V) umgewandelt werden. Durch die Zusammenlagerung der Radikale entsteht schließlich Polyperi-Naphthalene (PPN). Die „offenen“ Bindungen des PPN deuten an, dass sich die PPN-Struktur hier periodisch fortsetzt.

⁵In alkalischen Lösungsmitteln, z.B. Natronlauge oder Kalilauge, lässt sich PTCDA unter Verlust seiner chemischen Struktur lösen.

Kristallografische Strukturen

Die hohe Symmetrie des PTCDA-Moleküls und seine ausgeprägten Partialladungen lassen bereits vermuten, dass sich das Molekül sehr gut ordnet. Für den PTCDA-Festkörper werden in der Literatur zwei Strukturen aufgeführt: Die α - und die β -Phase [43, 44]. Beide werden durch monokline Einheitszellen (siehe Abbildung 3.8) beschrieben. Die kristallografischen Daten in Tabelle 3.1 wurden Möbus *et al.* [44] entnommen.

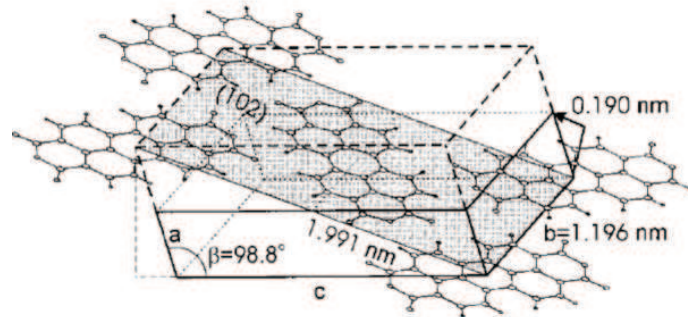
	α -Phase	β -Phase
a	0,374 nm	0,378 nm
b	1,196 nm	1,930 nm
c	1,734 nm	1,077 nm
β	98,8 °	83,6 °
a^*	1,196 nm	1,930 nm
b^*	1,991 nm	1,245 nm
c^*	0,322 nm	0,325 nm
Δa^*	0,000 nm	0,195 nm
Δb^*	0,190 nm	0,000 nm

Tabelle 3.1: Kristallografische Daten der beiden PTCDA-Modifikationen. Die Größen mit dem angehängten Stern (*) beziehen sich auf die (102)-Ebene des entsprechenden Kristalls. Die mit Δ gekennzeichneten Größen stellen die Verschiebung der (102)-Ebenen gegeneinander dar.

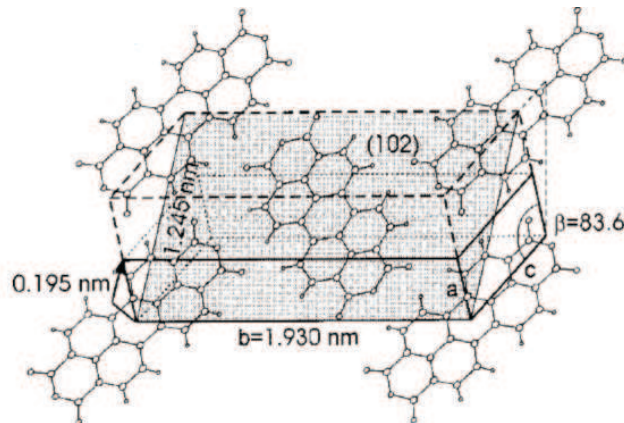
In beiden Modifikationen kommt der (102)-Ebene eine besondere Bedeutung zu: In ihr liegen die Moleküle innerhalb der Ebene (nahezu) flach. Elektronenbeugungsexperimente und die Simulation der Beugungsmuster [44] legt allerdings einen leichte Verkipfung der PTCDAs um $5^\circ - 10^\circ$ in beiden Modifikationen aufgrund eines sterischen Effekts nahe. Bedingt durch die statischen Partialladungen bildet sich innerhalb dieser Ebene die so genannte *herringbone*-Struktur aus. Die Anordnung der Moleküle ist in dieser Ebene durch eine rechtwinklige Einheitszelle gegeben. Diese enthält zwei Moleküle, die zueinander um etwa 90° gedreht sind. Das hierdurch entstehende Zickzack wird gerne mit einem Fischgrätenmuster verglichen.

Der Vergleich zeigt, dass sich die beiden Kristallphasen nur minimal innerhalb der (102)-Ebene unterscheiden. Allerdings weist die Verschiebung der (102)-Ebenen einen deutlichen Unterschied auf. So sind die (102)-Ebenen der α -Phase entlang der langen Seite der auf die (102)-Ebene projizierten Einheitszelle verschoben, die der β -Phase dagegen entlang der kurzen Seite.

Obwohl die strukturellen Unterschiede nur sehr klein erscheinen, haben sie einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der jeweiligen Phase. Den Effekt nutzte Leonhardt [45] aus, um die relative Verteilung der Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen.



(a) α -Phase



(b) β -Phase

Abbildung 3.8: Die kristallografischen Strukturen des PTCDA gemäß [46].

Die (102)-Ebene ist auch deshalb von großer Bedeutung, weil die hier gefundene Anordnung beim Wachstum dünner Schichten auf verschiedenen Substraten wie (001) orientierten Alkali-Salzen [43, 44, 46] nachgewiesen wurde. Weitere Gruppen haben die *herringbone*-Struktur für PTCDA auf HOPG [47, 48] und auf Edelmetall-Oberflächen wie Ag(111) [49, 50], Au(100) [51] und Au(111) [52, 53] nachgewiesen. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit sind die Untersuchungen von PTCDA auf Cu(100) [47] und Cu(110) [54], aber auch auf einer Sauerstoff bedeckten Ni(111)-

Oberfläche [55]. Auch auf diesen Oberflächen ordnet das Molekül in einer der (102)-Ebene der PTCDA-Kristalle ähnlichen Struktur. Diese Dominanz der *herringbone*-Struktur auf den verschiedenen Substratoberflächen zeigt deutlich, dass die Wechselwirkung zwischen den Molekülen innerhalb der Ebene eine zentrale Rolle spielt. Zwischen den Schichten bzw. zwischen der Molekülschicht und dem Substrat scheint es nur eine relativ schwache Wechselwirkung zu geben.

Eine ganz andere Adsorptionsgeometrie hat Möbus [44] festgestellt: Liegt die Substrattemperatur während des Aufdampfens von PTCDA über 260 °C wiesen Möbus *et al.* ein so genanntes „S-Wachstum“ nach. Dabei ist Molekülebene nicht parallel, sondern senkrecht zur NaCl(001)-Oberfläche orientiert.

Elektronische Struktur

Da PTCDA für den Einsatz in verschiedenen optoelektronischen Bauteilen diskutiert wird, ist die elektronische bzw. die energetische Struktur dieses Moleküls bereits mit den verschiedensten Methoden untersucht worden. Forrest [56] berichtet bereits in einer sehr frühen Veröffentlichung über eine optische Bandlücke von 2,2 eV. Diese leitet sich aus einem Absorptionsspektrum wie in Abbildung 3.9 gezeigt ab.

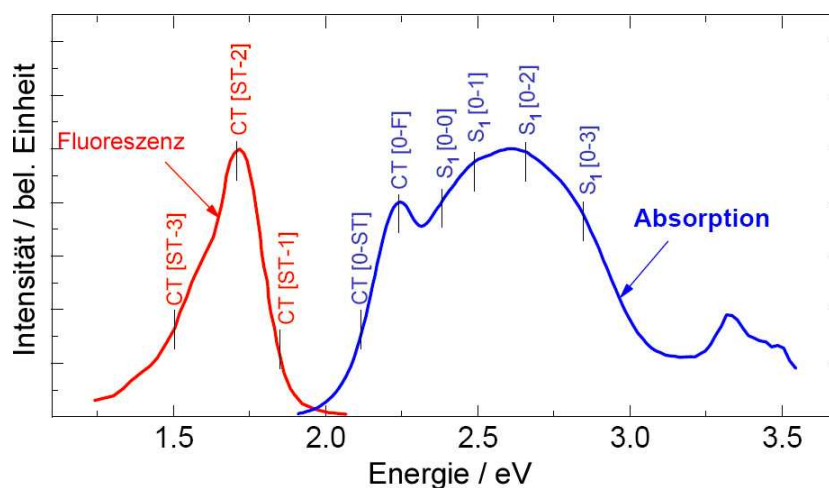


Abbildung 3.9: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum von PTCDA als 100 nm dicke Schicht. Die Spektren entsprechen den Daten der Veröffentlichung von Bulović und Forrest [57].

Bei der Charakterisierung der Leitfähigkeit ist insbesondere die Lage des höchsten besetzten (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten (LUMO) Mo-

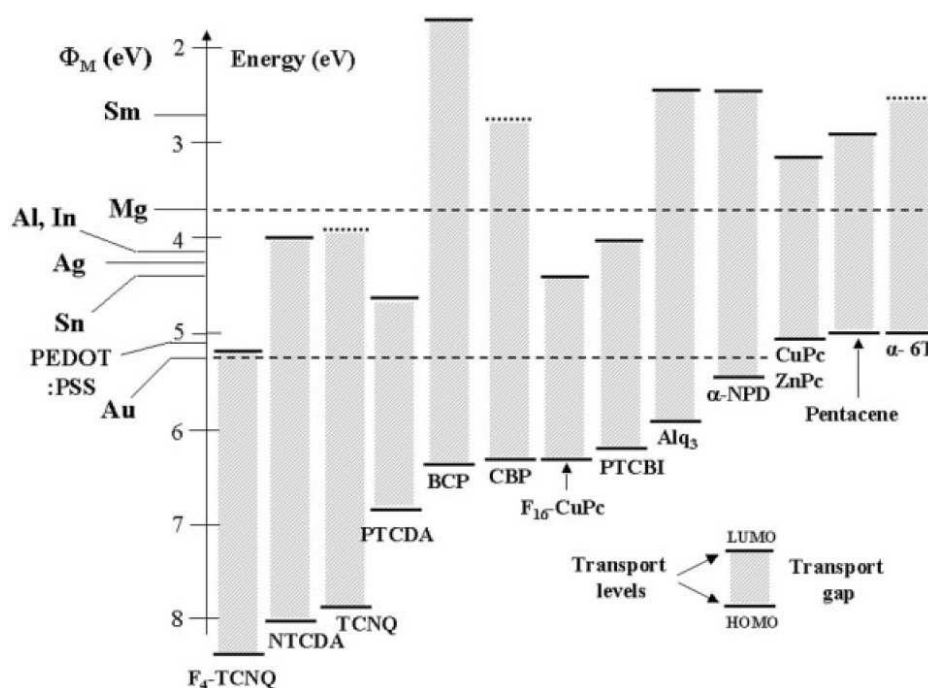


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der energetischen Lage der Bandlücke (Abstand HOMO-LUMO) verschiedener organischer Halbleiter, u.a. PTCDA und CuPc. Diese wird mit der Austrittsarbeit verschiedener Metalle verglichen. Der Energienullpunkt wird durch das gemeinsame Vakuumniveau festgelegt. Das Diagramm ist der Referenz [58] entnommen.

lekulorbits wichtig. Die Abbildung 3.10 zeigt die Lage der beiden Orbitale im Vergleich zur Austrittsarbeit einiger Metalle. Bulović [59] folgend hat PTCDA leicht p-leitenden Charakter. Der Ladungstransport erfolgt also über Löcher. Allerdings gibt es eine ganze Reihe von Experimenten, die zeigen, dass bereits kleinste Verunreinigungen stark dotierend auf die Schichten des organischen Moleküls wirken. Ostrick und Koautoren [60] fanden auch Hinweise darauf, dass die Art der Majoritätsladungsträger von der Stromrichtung (horizontal oder vertikal) innerhalb der Schicht abhängt.

3.2.2 CuPc

Das Kupfer-Phthalocyanin gehört zu einer Gruppe von Blau- und Grün-Pigmenten, denen gemeinsam ein heterozyklisches Grundgerüst ähnlich einem Porphyrin ist. Allerdings hat aus der Gruppe der Phthalocyanine nur das Kupfer-Phthalocyanin (und seine Halogenderivate) eine Bedeutung für industrielle Anwendungen als Pigment.

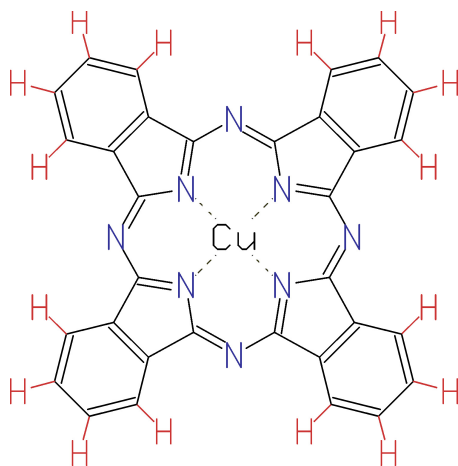


Abbildung 3.11: Strukturformel von CuPc.

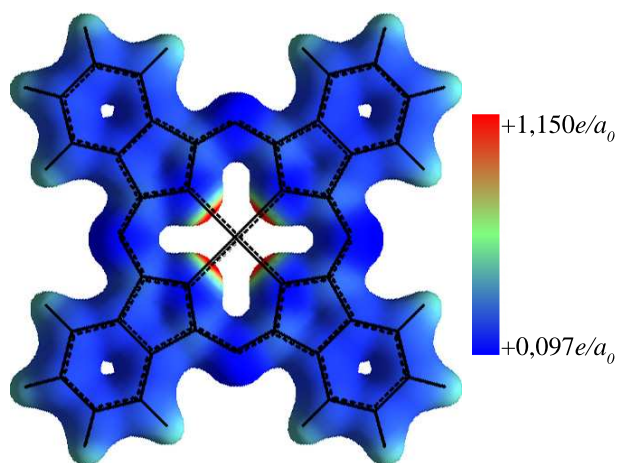


Abbildung 3.12: Elektrostatisches Potential von CuPc, berechnet mit Hyperchem. Die Einheit e/a_0 bezieht sich auf die Elementarladung e und den Bohrschen Atomradius a_0 .

Chemische Struktur und Stabilität

Die Synthese eines Phthalocyanins gelang erstmals 1907 durch A. von Braun und J. Tscherniak. Das Strukturmodell, wie es Abbildung 3.11 zeigt, wurde 1933 von R. P. Linstead [61] vorgeschlagen und 1935 röntgenografisch durch J. M. Robertson [62, 63] bestätigt. Damit gehören die Phthalocyanine zu den ersten organischen Molekülen, deren Struktur durch Röntgenstrahlen analysiert wurde. Formal besteht das Phthalocyaningerüst aus 32 Kohlenstoffatomen, 8 Stickstoffatomen und 16 Wasserstoffatomen. An dem inneren Phorphyrinring befinden sich insgesamt vier Benzolringe, die jeweils durch zwei Einfachbindungen gehalten werden. Da das Molekül selbst planar ist, ergibt sich hiermit eine C_{4h} -Symmetrie. Der Durchmesser (gemessen über zwei gegenüberliegende „Arme“) des CuPc kann mit 1,73 nm angegeben werden.

In das Phthalocyaningerüst ist ein zweiwertiges Metallion eingelagert. Entsprechend unterscheidet man die verschiedenen Phthalocyaninkomplexe: CoPc, CuPc, FePc, H₂Pc, Es gibt insgesamt über 40 Metallkomplexe des Phthalocyanins; hinzukommen noch substituierte Komplexe.

Die Abbildung 3.13 zeigt ein Massenspektrum der CuPc-Quelle. Das Molekül kann bei den Massen 575 u und 577 u detektiert werden. Das Molekül selbst erzeugt einen Doppel-Peak im Massenspektrum, da das zentrale Kupferatom durch zwei Isotope dargestellt werden kann. Neben dem zweifach ionisiertem Molekül können auch Fragmente nachgewiesen werden. Diese stammen zum Teil aus dem thermischen Verdampfer, so dass dieser über Stunden ausgegast werden muss, um diese leicht flüchtigen Fragmente zu entfernen.

Insgesamt besitzt das CuPc eine hohe thermische Stabilität. Eine Umsublimation kann in einer Edelgas-Atmosphäre, die unter Normaldruck steht, bei Temperaturen zwischen 500 °C und 580 °C erfolgen. Die thermische Stabilität erhöht sich auf ca. 700 °C, wenn die Sublimation unter Vakuumbedingungen durchführt wird [64].

Kristallografische Struktur

Es werden in der Literatur [65] bis zu sieben Kristallphasen des Kupferphthalocyanins beschrieben, die mit den griechischen Buchstaben α bis ϵ , sowie x und R-Pc bezeichnet werden. Die Abbildung 3.14 zeigt die dreidimensionale Anordnung der CuPc-Moleküle in einigen der oben genannten Modifikationen. Die Modifikationen unterscheiden sich dabei im Wesentlichen durch die Verkipfung der Moleküle innerhalb einer „Spalte“ und der Anordnung der „Spalten“. Die beiden häufigsten Modifikationen sind dabei die metastabile α - und die thermodynamisch günstige β -Form. Sie sind auch vollständig kristallografisch beschrieben. Die Tabelle 3.2 zeigt die wichtigsten Parameter.

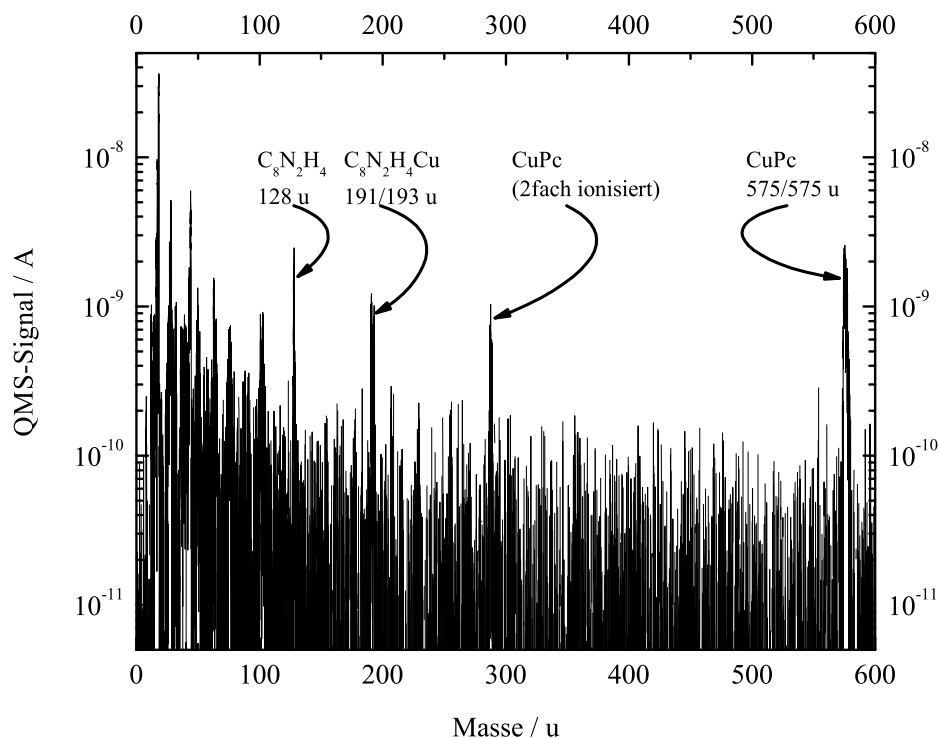


Abbildung 3.13: Restgasspektrum der CuPc-Quelle. Auffallend ist die Doppelstruktur der Peaks, die auf die beiden Isotope des Kupfers zurückgeht. Die Quelle hat eine Temperatur von 280 °C.

Erste strukturelle Untersuchungen von CuPc-Filmen auf Kupfersubstraten führten Buchholz und Somorjai [67] durch. Mittels LEED fanden sie heraus, dass H_2Pc , CuPc und FePc unabhängig von dem inneren Metallion und der Schichtdicke dieselbe Struktur auf Cu(100) ausbilden. Die Autoren machten ebenfalls mit der (111) orientierten Kupferoberfläche entsprechende LEED-Experimente. Hierbei fanden sie signifikante Strukturunterschiede nicht nur zwischen den verschiedenen Phthalocyaninkomplexen, sondern auch Strukturen, die von der Schichtdicke abhängen. Die Abbildung 3.15 bzw. die Tabelle 3.3 zeigt die entsprechenden Einheitszellen für die Cu(111)-Oberfläche. Im Gegensatz zum PTCDA bildet CuPc in dünnen Schichten keine Strukturen an der Oberfläche aus, die irgendeiner Ebene des Festkörpers entsprechen. Insbesondere liegen die Moleküle nach Abbildung 3.15 flach auf der Oberfläche. STM-Messungen zu dem System CuPc/Cu(111) liegen nicht

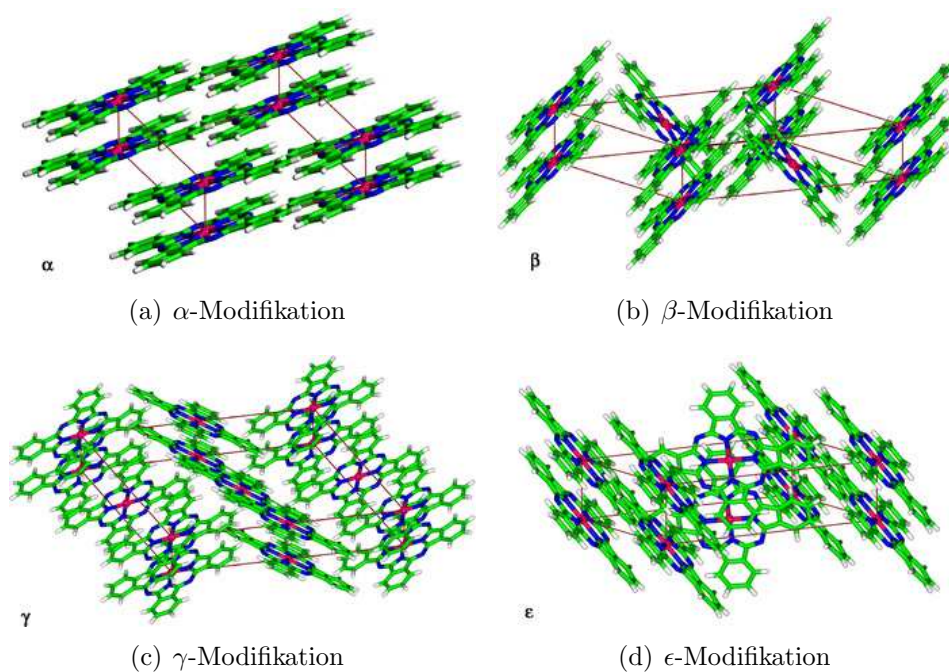


Abbildung 3.14: Verschiedene Festkörperphasen des CuPc. Die Abbildungen sind dem Artikel von Erk *et al.* [66] entnommen.

	α -Phase	β -Phase
a	2,592 nm	1,960 nm
b	0,379 nm	0,479 nm
c	2,392 nm	1,460 nm
β	90,4 °	120,6 °
Moleküle/Einheitszelle	4	2
Raumgruppe	$C2/C$	$P2_1/a$

Tabelle 3.2: Kristallografische Daten der beiden häufigsten CuPc-Modifikationen. Die Daten sind der Referenz [67] entnommen.

vor, wohl aber zu dem System CuPc/Cu(100) [16]. Sautet und Koautoren [68] führten hierzu Berechnungen des STM-Bildes und der IV-Charakteristik des Tunnelstroms gemäß der zuvor beschriebenen ESQC-Methode (siehe Kapitel 2.1.4) durch.

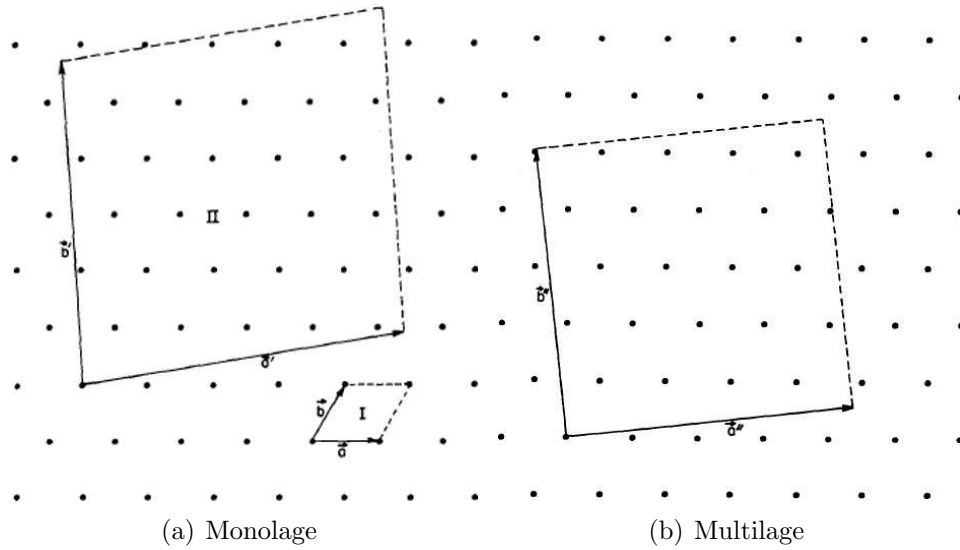


Abbildung 3.15: Die dargestellten Einheitszellen für CuPc auf Cu(111) sind Buchholz *et al.* [67] entnommen. Die Parameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

	Monolage	Multilage
a	$1,26 \pm 0,05 \text{ nm}$	$1,12 \pm 0,05 \text{ nm}$
b	$1,26 \pm 0,05 \text{ nm}$	$1,12 \pm 0,05 \text{ nm}$
γ	85°	90°
δ	8°	6°

Tabelle 3.3: Die von Buchholz und Somorjai [67] mittels LEED bestimmten Einheitszellen von CuPc auf Cu(111). γ bezieht sich auf den Winkel zwischen den beiden Vektoren \vec{a} und \vec{b} . Der Winkel δ bezieht sich auf die $(\bar{1}10)$ -Richtung des Substrates.

Ein ganz ähnliches Wachstum konnte auch für andere (111) orientiert Metalloberflächen festgestellt werden. So wiesen Grand *et al.* [69] für die Ag(111)-Oberfläche zwei rechteckige Phasen und eine schiefwinklige Phase nach. Hier findet sich auch eine IV-Charakteristik der Monolage. Derselben Gruppe [70] gelang es übrigens auch, ein einzelnes CuPc mit der Tun-

nelspitze von der Ag(111)-Oberfläche aufzupicken und auf eine GaAs(110)-Oberfläche zu übertragen. Hipps *et al.* [71] präsentierten Messungen an Mischschichten mit CuPc und CoPc auf Au(111). Chizhov, Scoles und Kahn [72] führten weitergehende Untersuchungen an diesem System durch und studierten die Wechselwirkung der CuPc-Monolagen mit den Stufen des Au(111)-Substrates.

Bringt man Schichten mit Dicken im Bereich einiger 10 nm bei Raumtemperatur z.B. auf amorphen Kupfer auf, so berichten Ueno *et al.* [73], dass sich auf der Oberfläche eine polykristalline Phase ausbildet, die der α -Modifikation entspricht. In Übereinstimmung mit anderen Referenzen [64] wurde hier auch gezeigt, dass sich die α -Form durch Heizen auf 250 °C für 3 h in die β -Form überführen lässt.

Elektronische Struktur

Aus UPS⁶- und IPES⁷Messungen lässt sich sehr gut die energetische Lage der Molekülorbitale ermitteln. In Abbildung 3.10 wird die Lage von HOMO und LUMO des CuPc mit denen anderer organischer Halbleiter verglichen. Es ist ersichtlich, dass CuPc im Vergleich zu PTCDA eine kleinere Bandlücke besitzt und die beiden Orbitale deutlich in Richtung Vakuumniveaus verschoben sind. Die Arbeitsgruppen Kahn [74] und Fink [75] haben für CuPc eine optische Bandlücke von 1,6 eV bestimmt. Die Transport-Bandlücke liegt bei 2,2 eV.

In organischen Feldeffekttransistoren wird Kupfer-Phthalocyanin häufig als p-Typ Halbleiter eingesetzt. Dies ist auf die hohe Mobilität der Löcher (0,02 cm²/Vs) [76] zurückzuführen.

⁶Bei der UV-Photoelektronenspektroskopie werden Elektronen aufgrund des Photoelektrischen Effekts aus dem Valenzband ausgelöst und energieselektiert nachgewiesen. Hierdurch erhält man Informationen über die besetzten Orbitale.

⁷Die inverse Photoelektronenspektroskopie erlaubt es die unbesetzten Zustände des Leitungsbands spektroskopisch zu erfassen.

Kapitel 4

Wachstum homogener Schichten

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zusammengefasst werden, die sich für die Präparation von homogenen PTCDA- bzw. CuPc-Schichten auf einem (111)-orientierten Kupfereinkristall ergeben haben. STM- und TDS-Messungen gewähren einen Einblick in die Wechselwirkung der Moleküle innerhalb einer Schicht und auch in die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülschichten. Gerade für die ersten Lage Adsorbate kommt noch die Wechselwirkung mit dem Substrat hinzu. Daher gilt ein besonderes Augenmerk dem Übergang von der ersten zur zweiten Lage.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse sind grundlegend für das Verständnis des heterogenen Systems CuPc/PTCDA auf Cu(111), das im Kapitel 5 analysiert wird.

4.1 PTCDA

Innerhalb dieser Arbeit wurde das Wachstum von PTCDA auf Cu(111) umfassend aus dem Blickwinkel der Rastertunnelmikroskopie und der Thermischen Desorptionsspektroskopie betrachtet. Insbesondere liegen hier mit beiden Methoden Messungen vor, die das Wachstum ausgehend von Bedeckungen unterhalb einer Monolage bis hin zu etwa 15 Monolagen beschreiben. Das Kapitel ist dabei so gegliedert, dass zuerst auf die Details der Mengenkalisierung mittels TDS und STM eingegangen werden soll. Danach werden die STM-Messungen an dünnen Schichten und an PTCDA-Kristalliten präsentiert. Der letzte Abschnitt geht dann nochmals auf die TDS-Messungen ein, die vor allem in Hinblick auf das Kristallitwachstum erneut interpretiert werden sollen.

4.1.1 Mengenkalisierung

Die Kalibrierung der Aufdampftrate der organischen Moleküle erfolgte innerhalb dieser Arbeit grundsätzlich durch TDS-Messungen. Im Fall von PTCDA auf Cu(111) wird diese Kalibrierung auch durch STM-Messungen ergänzt.

TDS-Messungen zur Mengenkalisierung

Der grundsätzliche Aufbau und Ablauf des Thermo-Desorptionsexperiments wurde bereits in Kapitel 2.2 beschrieben. Um die Reproduzierbarkeit der Experimente zu gewährleisten, wurde folgende Prozedur gewählt:

- Reinigen des Substrat mittels Ionenätzen und Heizen
- Temperieren des Substrates auf Zimmertemperatur (297 K)
- Aufbringen der Molekülschicht mittels Molekularstrahlepitaxie
- Kühlen der Probe auf 200 K mittels flüssigem Stickstoff
- Starten einer linearen Temperaturrampe mit einer Steigung von 1 K/s
- Messung verschiedener Partialdrücke als Funktion der Proben temperatur – eigentliches TDS-Experiment
- Abbruch der Rampe bei 820 K

Obwohl die Desorption – wie oben ausgeführt – in einem Temperaturbereich von 200 K bis 820 K aufgezeichnet wurde, wurde bei der Auswertung nur der Bereich zwischen 300 K und 800 K berücksichtigt. Dies lässt sich damit begründen, dass die Proben bei Raumtemperatur präpariert wurden. Eine Desorption unterhalb von 300 K ist also nicht zu erwarten. Der Verlauf bezüglich der Temperaturrampe ist wichtig, da für den Anfangsbereich keine Linearität der Rampe garantiert werden kann.

Bedeckungsabhängige Thermo-Desorption

Abbildung 4.1 zeigt eine bedeckungsabhängige TDS-Reihe. Hierbei wurden Mengen unterhalb einer Monolage bis ca. 15 Monolagen der Cu(111)-Oberfläche angeboten. Innerhalb eines Spektrums lassen sich bis zu drei Peaks ausmachen. Ab einer Bedeckung von ca. einer Monolage tritt im Temperaturbereich zwischen 535 K und 575 K ein Kurvenverlauf nullter Ordnung auf. Das Maximum der Kurve wächst zuerst mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen. Bietet man etwa ein Äquivalent von drei Monolagen

PTCDA an, so ändert sich das Maximum dieses Signals nicht mehr; es wurde ein Sättigungswert erreicht. Soweit die Anstiegsflanken für dieses Signal nicht von anderen Teilspektren überdeckt sind, fallen sie zusammen. Außerdem fällt das Signal nach dem Maximum fast instantan auf das Rauschlimit ab.

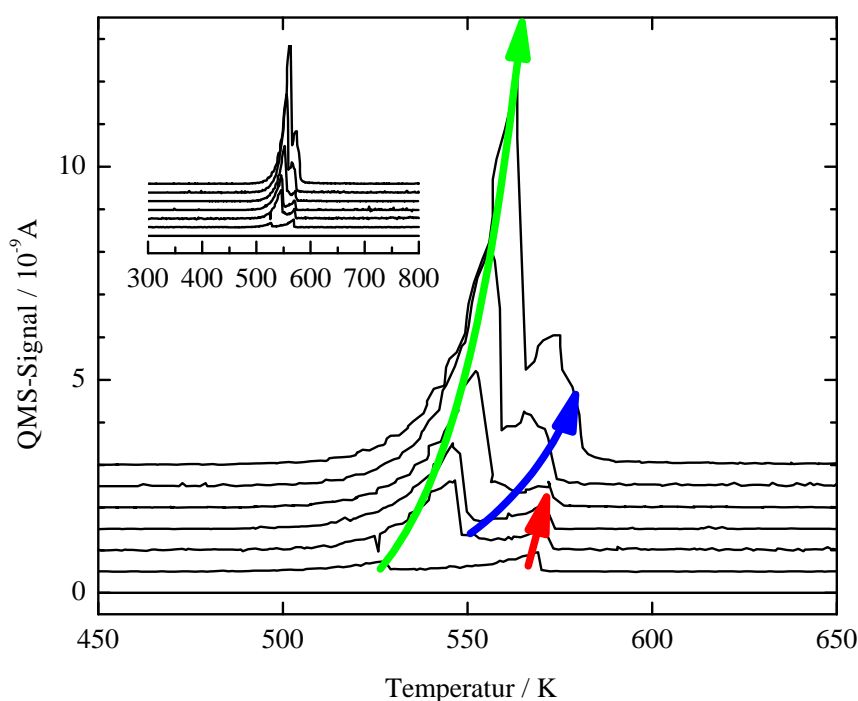


Abbildung 4.1: Thermo-Desorptionsspektren für PTCDA auf Cu(111). Der rote Pfeil deutet den Kurvenverlauf einer geschlossenen Lage an; das Signal sättigt. Die Signale der Multilage (grün) und der Kristallphase (blau) sättigen nicht. Der kleine Graph zeigt den gesamten Temperaturbereich von 300 K bis 800 K. Die Spektren sind jeweils um $0,5 \times 10^{-9} \text{ A}$ verschoben und entsprechen 0,4 ML, 1,8 ML, 5,3 ML, 5,7 ML, 6,7 ML, 11,9 ML und 14,7 ML.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Signal, das ab einer Bedeckung von etwa zwei Monolagen im Spektrum bei Temperaturen von 500 K bis 550 K sichtbar wird: Das Maximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen. Innerhalb der Kurvenschar fallen die Anstiegsflanken für dieses Signal zusammen und nach dem Maximum fällt das Signal schnell ab. Beides ist typisch für einen Desorptionsprozess nullter Ordnung.

Allerdings zeigt dieses Signal kein Sättigungsverhalten.

Der dritte Peak tritt ab einem Bedeckungsäquivalent von vier Monolagen PTCDA auf Cu(111) in Erscheinung. Dieser Peak liegt quasi zwischen den beiden vorhergehenden. Die Kurve zeigt allerdings kein Verhalten nullter Ordnung: Das Maximum ist nicht so „spitz“ wie bei einem Peak nullter Ordnung. Weiterhin tritt keine Sättigung des Signals bei zunehmender Bedeckung auf.

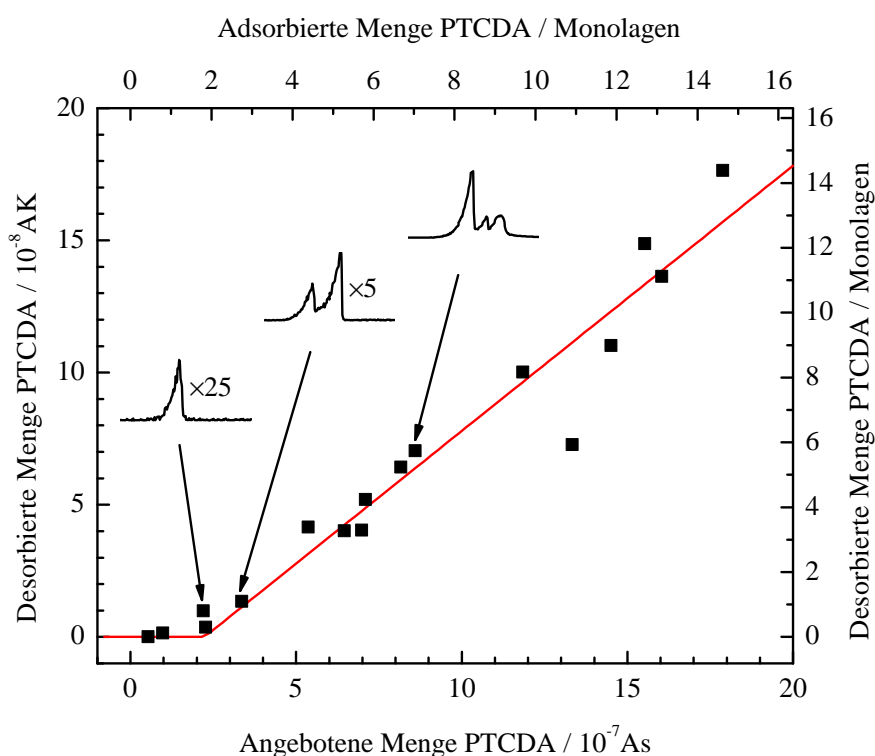


Abbildung 4.2: TDS-Integral gegen die angebotene Menge PTCDA auf Cu(111). Die eingesetzten Diagramme zeigen typische Desorptionsspektren für den Temperaturbereich 450 K bis 650 K. Die Spektren gehören zu den Bedeckungen 1,3 ML, 2,8 ML und 7,0 ML. Die Y-Achse wurde jeweils mit dem angegebenen Faktor angepasst.

Einen Vergleich der Flächen unter den Thermo-Desorptionsspektren¹ und

¹Das Massenspektrometer misst statt eines Partialdrucks einen Teilchenstrom. Dieser wird gegen die Temperatur aufgetragen. Daher ergibt sich für die Fläche die Einheit AK.

mit der angebotenen Molekülmenge bei der Präparation² erlaubt die Abbildung 4.2. Der Graph zeigt, dass eine Mindestmenge PTCDA nötig ist, bis ein Signal während der Desorptionsmessung detektiert werden kann. Dies kann damit erklärt werden, dass ein oder zwei Lagen nicht intakt oder überhaupt nicht desorbieren. Auch bei Ag(111) gehen Kilian *et al.* [77] von einer geschlossenen Lage PTCDA aus, die wegen ihrer starken Bindung zum Substrat gar nicht oder wenigstens nicht intakt desorbiert. Die Autoren sprechen in diesem Fall sogar von einer Chemisorption. Die zweite Lage ist ebenfalls noch stärker an das Substrat gebunden als die folgenden höheren Lagen. Daher erscheinen sie als sättigende Signale in den bedeckungsabhängigen TDS-Diagrammen.

Anhand der bisherigen Ergebnisse liegt es nahe, die Menge der nicht desorbierenden Moleküle für die Festlegung eines Monolagen-Äquivalents zu verwenden. Dies würde allerdings ein Lage-für-Lage-Wachstum und die Kenntnis der genauen Anzahl der nicht desorbierenden Lagen voraussetzen. Kilian und Mitautoren sind von einer nicht desorbierenden und einer geschlossenen Lage PTCDA bei ihrer Kalibrierung ausgegangen. Dieser Schluss ist allerdings nicht zwingend und soll abschließend in diesem Unterkapitel diskutiert werden.

Fittet man für hohe Bedeckungen eine Ausgleichsgerade in Diagramm 4.2 an, so ergibt sich ein Schnittpunkt mit der Abszisse von $2,17 \pm 1,27 \times 10^{-7} \text{ As}$. Der relative Fehler von über 50% zeigt allerdings, dass dieses Verfahren zur Festsetzung eines Monolagen-Äquivalents selbst unter der Kenntnis der Anzahl der nicht desorbierenden Lagen sehr ungenau ist.

Separation der Desorptionssignale

Es lässt sich eine bessere Festlegung der Monolage aus der Analyse der Thermo-Desorptionsdaten gewinnen, da der in den Abbildungen 4.1 und 4.3 rot gekennzeichnete Kurvenverlauf in Sättigung geht. Die Fläche unter diesem Signal entspricht den Molekülen einer geschlossenen Lage. Problematisch ist allerdings, dass der Peak der Multilage (grün) und ein weiterer Peak (blau), der der Kristallphase zugeordnet werden kann, dem Spektrum der geschlossenen Lage überlagert sind. Um die Anteile der verschiedenen Signale zu separieren, müssen die Teilspektren simuliert werden. Hierbei wurde folgendes Vorgehen gewählt:

- Durch Mittelung des QMS-Signals für den Temperaturbereich 300 K bis 400 K kann die Höhe des Hintergrunds bestimmt werden, da in diesem

²Hier betrachtet man das zeitlichen Integral der Aufdampftrate. Das Integral hat die Einheit As.

Bereich keine Desorption beobachtet wurde.

- Bestimmung der Desorptionsordnung der verschiedenen Signale durch die Analyse der Peakmaximum-Position in Abhängigkeit von der Molekül-Menge sowie Auswertung der Kurvenform. Siehe hierzu Kapitel 2.2.2.
- Eine erste Abschätzung der Desorptionsenergie E_{Des} liefert die Arrhenius-Auftragung der Spektren. Dieses Vorgehen folgt der *leading edge*-Methode von Habenschaden und Küppers [78].
- Numerische Aufintegration und Anpassung der Parameter E_{des} , ν_m und $N(t=0)$ der Polanyi-Wigner-Gleichung (siehe Kapitel 2.2.2, Gleichung (2.20)) zur eigentlichen Simulation der Spektren.
- Bei der numerischen Integration wurde eine charakteristische Pumpzeit von $\tau = 0,5$ s berücksichtigt. Die Kurven nullter Ordnung fallen also exponentiell ab.
- Das Spektrum wurden beginnend mit dem Peak bei der niedrigsten Temperatur angepasst, da dieser Teil charakteristisch für den exponentiellen Anstieg der Kurve ist.
- Die optimierten Parameter wurden zur Erzeugung der einzelnen Teilspektren verwendet, wie sie der Graph 4.3 zeigt.
- Durch numerische Integration wurde die Fläche unter den einzelnen Kurven bestimmt und in Diagramm 4.4 eingetragen.

Das Diagramm 4.4 gibt die Zunahme des Integrals unter den einzelnen Kurven wieder. Nur die rote Kurve zeigt ein Sättigungsverhalten. Ein linearer Fit ergibt hier einen Mittelwert von $1,22 \pm 0,12 \times 10^{-8}$ AK. Dieser kann als eine geschlossene Monolage angesehen werden. Hiermit lassen sich die TDS-Spektren kalibrieren. Um auch für das Aufdampfintegral eine Kalibrierung zu erhalten, ist ein weiterer Umrechnungsschritt nötig. Dabei wird – aufgrund des linearen Verhaltens in Diagramm 4.2 – davon ausgegangen, dass für hohe Bedeckungen jede desorbierte Lage einer aufgebrauchten Lage entspricht. Anders ausgedrückt: Die Steigung des Graphen sollte gleich eins sein, wenn man für die Achsen die Einheit „Monolagen“ verwendet. Aus dieser Annahme folgt, dass $1,22 \pm 0,12 \times 10^{-7}$ As einer Monolage beim Aufdampfen entspricht. Damit lässt sich nun auch die Abszisse in Diagramm 4.2 kalibrieren.

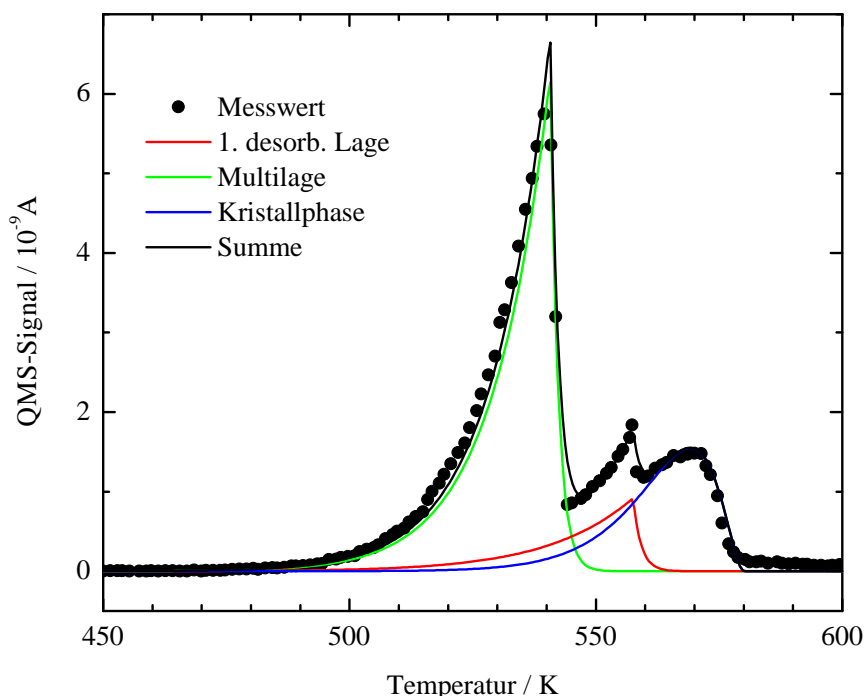


Abbildung 4.3: Der Simulation des Thermo-Desorptionsspektrums liegen drei Signale zu Grunde: Die **rote** Kurve kann einer gesättigten Lage zugeordnet werden. Sie hat wie die nicht sättigende Kurve der Multilage (**grün**) die Desorptionsordnung 0. Der **blaue** Kurvenverlauf stellt eine Desorptionsordnung von 2/3 dar. Die schwarze Linie zeigt die Summe über alle Signale.

STM-Messungen zur Mengenkalisierung

Eine Mengen-Kalibrierung mittels STM-Bildern ist ebenfalls möglich. Eine Voraussetzung sind „repräsentative“ STM-Bilder, die

- eine zufällige Position auf der Probe abbilden.
- eine ausreichende Größe besitzen, um eine statische Aussage machen zu können.
- keine Bereiche der Probe enthalten, die mit mehr als einer Monolage bedeckt sind. Es sei denn, dass die Lagen klar unterscheidbar sind.
- geordnete Phasen des Adsorbats zeigen.

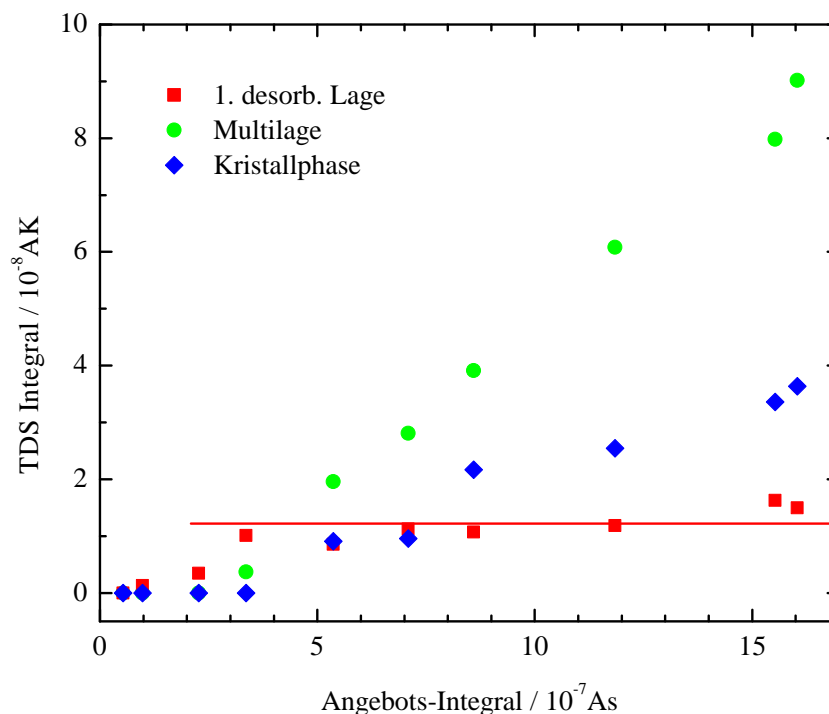


Abbildung 4.4: Durch Kurvenanpassung berechnete Flächen der einzelnen TDS-Signale. Die Werte der ersten desorbierenden Lage (■) streben gegen $1,2 \times 10^{-8} \text{ AK}$. Dies entspricht einer geschlossenen Monolage. Die Werte der Multilage (●) und der Kristallphase (◆) sättigen dagegen nicht.

Im Umkehrschluss heißt dies, dass ungeordnete Adsorbatschichten (inkl. 2D-Molekülgase) ungeeignet zur Mengen-Kalibrierung sind. Dieses Verfahren eignet sich nur für die Kalibrierung von Bedeckungen unterhalb einer Monolage, wenn die Lagen geschlossen sind. Die Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel für das Vorgehen. Alle Bereiche, die mit PTCDA bedeckt sind, wurden rot eingefärbt und deren Fläche bestimmt. Für das vorliegende Bild sind dies etwa 43% der Gesamtfläche.

Wie der Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, stimmen die Mengen-Angaben aus den STM- und den TDS-Messungen für die in Bild 4.5 dargestellte Probe im Rahmen der experimentellen Fehler überein.

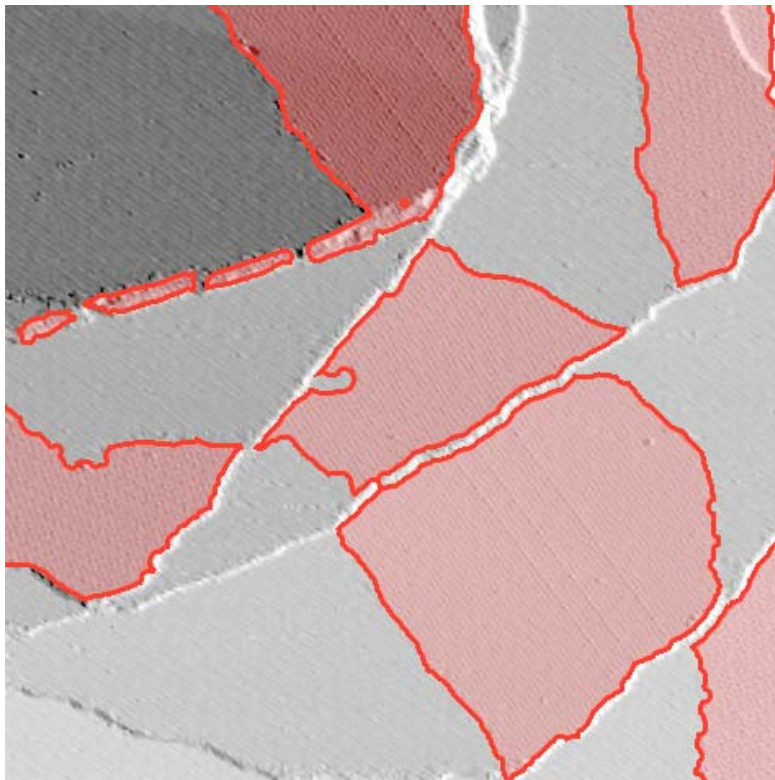


Abbildung 4.5: Das Bild zeigt einen etwa $130 \text{ nm} \times 130 \text{ nm}$ großen Bereich der Cu(111)-Oberfläche. Die **rot** unterlegten bzw. umrandeten Bereiche sind mit PTCDA bedeckt. Dies entspricht 42,8 % der Oberfläche. Die angebotene Menge PTCDA war $4,94 \times 10^{-8} \text{ As}$.

	Aufdampfintegral	STM
Bedeckung	$0,40 \pm 0,04 \text{ ML}$	$0,43 \pm 0,05 \text{ ML}$

Tabelle 4.1: Ausgehend von der Probe, wie sie in Bild 4.5 gezeigt wird, wurde mittels des Aufdampfintegrals und der Auswertung des STM-Bildes die Bedeckung bestimmt.

Nicht desorbierende Lage(n)

Mit diesem positiven Ergebnis kann erneut die Frage adressiert werden, wie viele Lagen PTCDA von der Cu(111)-Oberfläche nicht desorbieren. Mit der oben durchgeführten Kalibrierung muss ein Äquivalent von 1,8 Monolagen PTCDA aufgebracht werden, bevor eine nennenswerte Desorption einsetzt. Diese Grenze ist nicht strikt, sondern es gibt – wie Abbildung 4.2 zeigt – einen fließenden Übergang. Um dies zu belegen, wurden dem Diagramm Spektren verschiedener Anfangsbedeckung eingefügt. Ist die Cu(111)-Oberfläche gemäß obiger Mengen-Kalibrierung mit 1,3 Monolagen PTCDA bedeckt, tritt bereits ein Desorptionssignal auf, das auf die erste desorbierende Lage³ zurückzuführen ist. Ein Signal der Multilage tritt tatsächlich ab etwa zwei Monolagen auf. Dies kann als Bestätigung der Kalibrierung gewertet werden. Die Tatsache, dass das Signal der ersten desorbierenden Lage noch nicht gesättigt ist und trotzdem schon ein Signal der Multilage detektiert wird, deutet darauf hin, dass es nicht zu einem Lage-für-Lage-Wachstum kommt. Dies gilt zumindest für alle weiteren Lagen ab der zweiten, wie dies die später präsentierte STM-Messungen zeigen werden. Die Kristallphase, die weiter unten diskutiert werden soll, erzeugt ab etwa vier Monolagen Bedeckung mit PTCDA ein weiteres Signal im Spektrum.

Die Anzahl der nicht desorbierenden Lagen der Moleküle muss keine natürliche Zahl, respektive Null, Eins oder Zwei, sein. In Kapitel 4.1.2 wird gezeigt, dass es unterschiedliche Phasen in der ersten und zweiten Lage PTCDA auf Cu(111) gibt. Insbesondere haben diese Phasen auch eine leicht unterschiedliche Packungsdichte der Moleküle, so dass eine natürliche Zahl als Äquivalent der nicht desorbierenden Lagen nicht zu erwarten ist. Die Abweichung der dichtesten Phase der ersten Lage ($\pm 11,9^\circ$ -Phase mit $7,35 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, siehe folgender Abschnitt) zur der Moleküldichte der zweiten Lage ($6,78 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$) ist 8,5 %.

4.1.2 Dünne PTCDA-Schichten

Organische Moleküle wechselwirken meist nur über van der Waals-Kräfte mit ihrer Umgebung, die zwar sehr schwach aber relativ langreichweitig sind. Daher ist nicht nur für die erste Lage der Adsorbate die Wechselwirkung mit dem Substrat in der gleichen Größenordnung wie die intermolekularen Kräfte. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die ersten Lagen in dem Sinne verspannt aufwachsen, dass ihre Struktur deutlich von der des Festkörpers abweicht.

³Der Begriff bezieht sich hier auf die Adsorbatlagen bezüglich des Substrats, die desorbieren. Bei zunehmender Bedeckung ist dies also das erste Signal, das während des TDS-Experiments nachgewiesen werden kann.

Dies soll in diesem Kapitel exemplarisch für die Adsorption von PTCDA auf Cu(111) untersucht werden.

Erste Lage PTCDA

Innerhalb einer ersten Versuchsreihe wurde eine Submonolage PTCDA bei Raumtemperatur im STM untersucht. Die Abbildung 4.6 zeigt ein typisches Bild der Oberfläche, so wie sie präpariert wurde. Ein Anlassen des Films mit einer linearen Temperaturrampe (1 K/s) bis zu einer Endtemperatur von 450 K führt zu keiner Änderung der Oberflächenstruktur. Das Adsorbat bildet geordnete Inseln aus, die einen Durchmesser von 50 nm bis 100 nm und eine Höhe von einer Lage haben. Die hohe Stufendichte des Substrats verhindert dabei wahrscheinlich die Ausbildung von Inseln mit größerem Durchmesser.

PTCDA bildet kompakte Inseln, die in sich eine einheitliche Struktur zeigen. In Abbildung 4.6 können drei Domänen unterschieden werden. Dabei ist die alphanumerische Notation wie folgt zu verstehen: Die Nummern unterscheiden verschiedene Domänen. Die Buchstaben bezeichnen verschiedene Orientierungen derselben Phase. Durch die zugrundeliegende (111)-Oberfläche sind Rotationswinkel von 60° bzw. Vielfache hiervon erlaubt.

Innerhalb der Inseln wurden keine Domänengrenzen gefunden. PTCDA-Bereiche, die sich in der Mitte einer Kupferterrasse befinden und deswegen keine Verbindung zu einer Stufenkante haben, konnten ebenfalls nicht beobachtet werden. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass das Wachstum von PTCDA von den Stufenkanten ausgeht.

Allerdings überwächst das Adsorbat nicht die Stufenkanten. Der Übergang zwischen den Domänen „1a“ und „2a“ in Abbildung 4.6 ist hier typisch. Die Domäne „1a“ liegt unterhalb der Stufenkante, „2a“ oberhalb. Der Höhenunterschied zwischen den beiden Bereichen entspricht 0,2 nm und damit einer monoatomaren Stufe des Kupfers. Außerdem wechselt die Orientierung der Einheitszelle an der Stufenkante. Die Indizien sprechen also dafür, dass es keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen oberhalb der Stufe mit denen unterhalb gibt.

Das Bild 4.7 zeigt die Fouriertransformation des zuvor diskutierten STM-Bildes. Die Spots können drei rechteckigen Strukturen zugeordnet werden. Die eingezeichneten Rechtecke deuten dies an. Aus der Analyse der Strukturen ergibt sich für die Phase „1“ eine Einheitszellen-Größe von $2,36 \text{ nm} \times 1,48 \text{ nm}$. Phase „2“ ist $2,28 \text{ nm} \times 1,48 \text{ nm}$ groß. Legt man einen experimentellen Fehler von 0,05 nm zugrunde, sind beide Strukturen gleich. Aus dem Bild der Fouriertransformation lassen sich auch die relativen Orientierungen der Phasen zueinander ablesen: Phase „1a“ ist um 11° gegenüber Phase „2b“ und um 71° gegenüber Phase „2a“ gedreht.

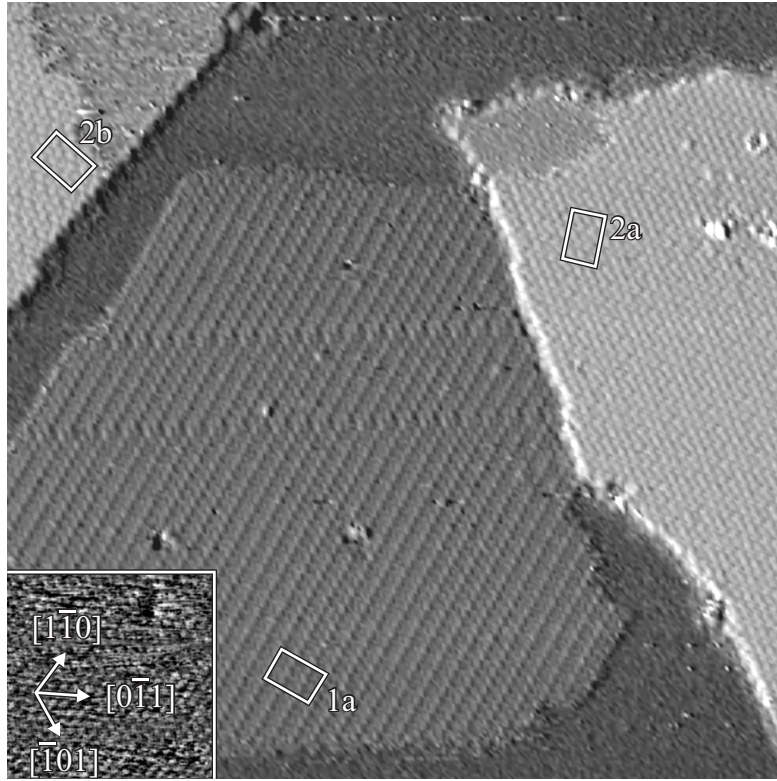


Abbildung 4.6: Etwa 0,4 Monolagen PTCDA auf Cu(111). Das STM-Bild ($U_{Bias} = -0,6\text{ V}$, $I_{Tunnel} = 3,9\text{ pA}$) ist $110\text{ nm} \times 110\text{ nm}$ groß. Es zeigt drei verschiedene Domänen. Die Rechtecke verdeutlichen die Orientierung der Einheitszellen. Die mit „2a“ und „2b“ gekennzeichneten Domänen unterscheiden sich nur durch eine Rotation um 60° . Das eingesetzte Bild der Größe $4,8\text{ nm} \times 4,8\text{ nm}$ zeigt das Substrat mit atomarer Auflösung. Die Parameter hierfür waren $U_{Bias} = -0,13\text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 303\text{ pA}$.

Der Drehwinkel von 71° zwischen den kurzen Seiten der Einheitszelle findet sich auch in Abbildung 4.8 wieder. Das Bild zeigt den Bereich aus Abbildung 4.6, in dem die Phase „1a“ an die Phase „2a“ grenzt. In beiden STM-Bildern ist zu erkennen, dass die Einheitszellen aus zwei Molekülen, die gegeneinander um ca. 90° verdreht sind, bestehen. Damit entsprechen sie in etwa der Anordnung der Moleküle in der (102)-Ebene des α - bzw. β -PTCDA-Kristalls [43, 44]. Eine solche Anordnung wurde auch für andere (111)-orientierte Substrate wie Silber [79] und Gold [52, 53] gefunden und ergibt sich aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Molekülen, die sich aufgrund der Teilladungen innerhalb der einzelnen PTCDA ergibt. Im Vergleich zu den beiden Festkörpermodifikationen (siehe Kapitel 3.2.1, Ta-

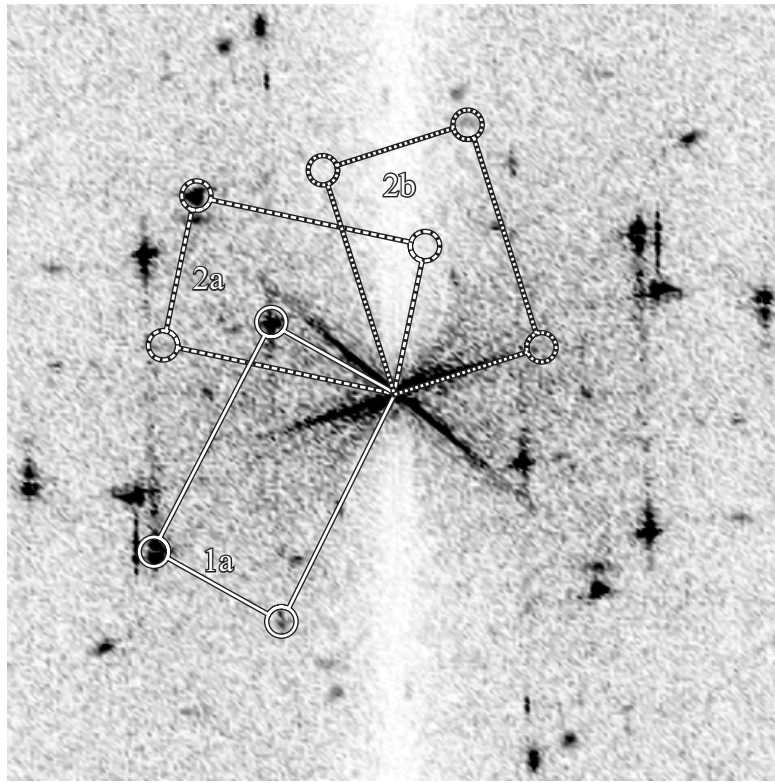


Abbildung 4.7: In der Fouriertransformation der Abbildung 4.6 lassen sich drei Domänen ausmachen. Das Bild zeigt einen Ausschnitt von $0,22 \frac{1}{\text{\AA}} \times 0,22 \frac{1}{\text{\AA}}$. Die Spots wurden den verschiedenen Domänen aus Abbildung 4.6 zugeordnet.

belle 3.1) erscheinen die hier gefundenen Phasen aber in beide Richtungen vergrößert.

Die primitive Einheitszelle mit Basis hat auch Auswirkungen auf die Fouriertransformation, die in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Für beide Strukturen findet sich eine erhöhte Intensität in den Spots zweiter Ordnung. Umgekehrt findet man fast keine Intensität in den $(1,0)$ - und $(0,1)$ -Spots der Phase „2“; die Phase „1a“ hat dagegen eine deutliche Intensität in dem $(1,0)$ -Spot. Die Interpretation des Fourier-Bildes kann hier Analog zu Beugungsmethoden wie LEED erfolgen: Die Periodizität der Einheitszelle gibt an, wo Peaks überhaupt zu finden sind. Die Struktur innerhalb der Einheitszelle legt die Intensität der einzelnen Spots fest.

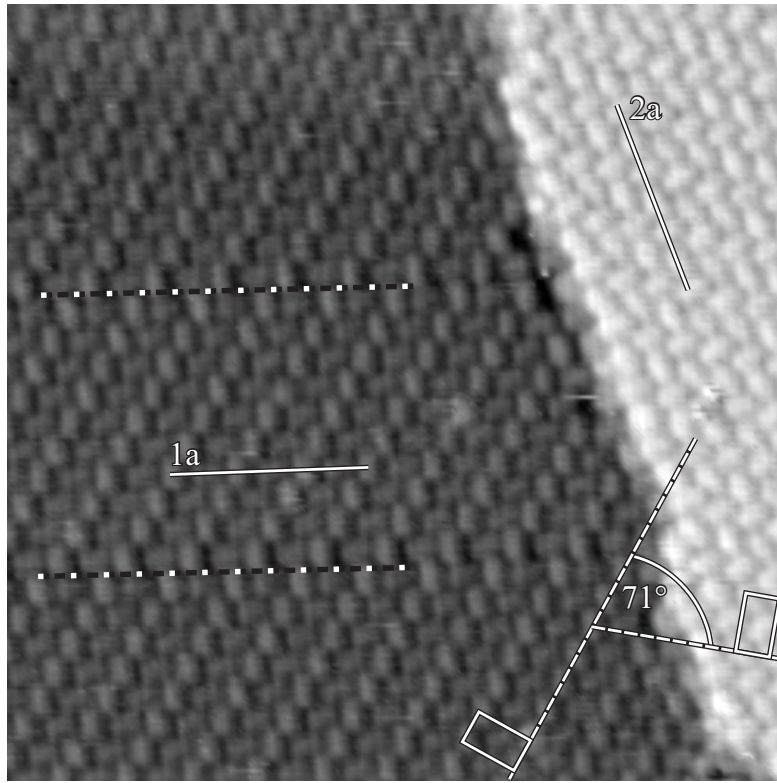


Abbildung 4.8: Details des Übergangs von Phase „1a“ nach „2a“. Der Ausschnitt aus Abbildung 4.6 ist $32\text{ nm} \times 32\text{ nm}$ groß. An der Spitze lag eine Spannung von $U_{Bias} = -0,9\text{ V}$ an. Der Tunnelstrom wurde auf $I_{Tunnel} = 3,3\text{ pA}$ konstant gehalten. Die durchgezogenen Linien deuten die Profile (siehe Abbildung 4.9) an. Die gestrichelten Linien liegen parallel zur kurzen Seite der jeweiligen Einheitszelle. Die Punkte markieren zwei Versetzungslinien.

Kontrast innerhalb der Einheitszelle

Das Diagramm 4.9 zeigt zwei Profile, die die Diagonalen der Phase „1“- und der Phase „2“-Einheitszelle aus Abbildung 4.8 zeigen. Bereits in der Topografie fällt auf, dass die verschieden orientierten Moleküle innerhalb der Phase „1“-Einheitszelle unterschiedlich hell bzw. hoch erscheinen. Dies bestätigt auch das entsprechende Profil: Die Maxima der beiden Molekülausrichtungen unterscheiden sich um etwa $0,02\text{ nm}$. Für die Phase „2“ ist dieser Kontrast um einen Faktor 2 kleiner. Aber auch hier kann eine Modulation im Molekülkontrast beobachtet werden. Die Beobachtung, dass die beiden PTCDA-Moleküle innerhalb der *herringbone*-Einheitszelle nicht gleichberechtigt sind, wurde auch für die Ag(111)-Oberfläche von Umbach *et al.* [49] sowie Eremtchenko *et al.* [80] gemacht.

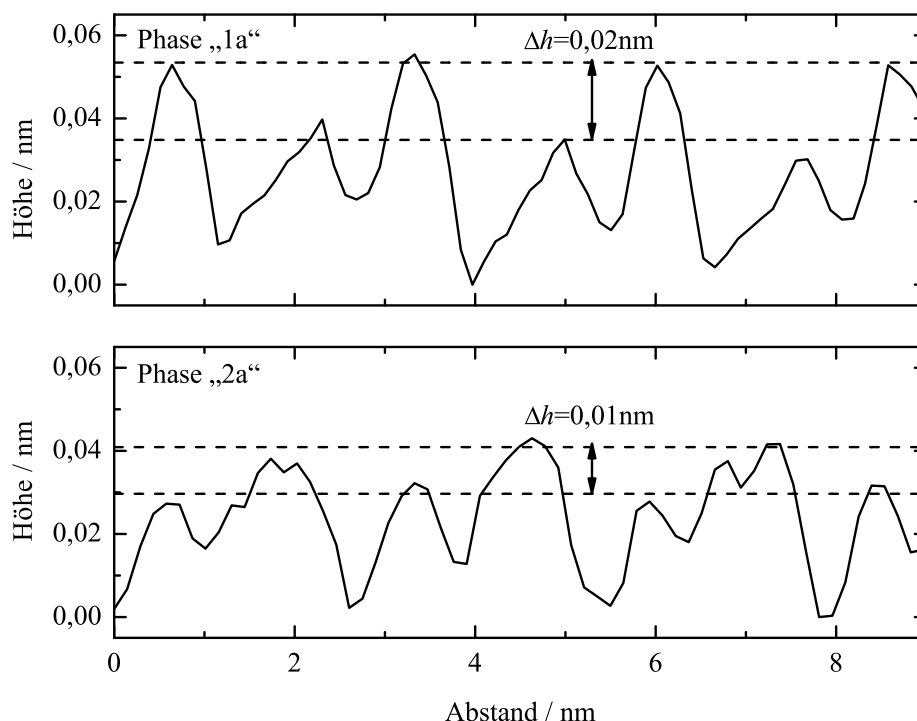


Abbildung 4.9: Das obere Profil entspricht der Phase „1a“ aus der Abbildung 4.8, das untere der Phase „2a“. Die Profile folgen der Richtung der Diagonalen durch der Einheitszelle, so dass sich entlang einer Profillinie die beiden Molekülorientierungen innerhalb der Einheitszelle abwechseln.

Für den Kontrast zwischen den beiden um ca. 90° gedrehten Molekülen gibt es zwei Erklärungen: Erstens bildet das STM nur eine Fläche konstanter Zustandsdichte ab. Es könnte sich also um einen elektronischen Effekt handeln, da die Moleküle andere Adsorptionsplätze bezüglich des Substrates besetzen. Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, wenn die Moleküle tatsächlich unterschiedlich hoch auf der Kuperoberfläche liegen. Der beobachtete Kontrast zwischen den verschieden orientierten Molekülen ist nicht von der Polarität der Tunnelspannung abhängig – wohl aber von deren Betrag.

Zusätzlich zu diesem Effekt tritt aber für die Phase „2“ auch ein spannungsabhängiger Kontrast auf. Dieser stellt sich aber auf einer kleineren Größenskala dar: Die Abbildung 4.10 zeigt für positive Tunnelspannungen ein deutliches Moiré-Muster. Bei negativer Tunnelspannung verschwindet

dieses Muster. Die Periodizität ist dabei an die Einheitszelle des PTCDA_s gekoppelt: Geht man vier Einheitszellen parallel zur kurzen Seite, bzw. fünf Einheitszellen parallel zur langen Seite der Einheitszelle, gelangt man an einen äquivalenten Punkt. Für diese (4×5) -Superstruktur ist der Mittelpunkt gleichzeitig Symmetriepunkt für eine Punktspiegelung. Die Ursache des Moiré-Musters ist eine unterschiedliche Bindung der Moleküle zum Substrat. Für die Phase „2“ kann daher keine einfache Überstruktur⁴, sondern nur eine koinzidente Struktur angenommen werden.

Die Phase „1“ zeigt diesen Moiré-Effekt nicht. Daraus lässt sich ableiten, dass die PTCDA-Struktur eine einfache Überstruktur bezüglich des Substrats ist. In diesem Fall haben gleichwertige Moleküle innerhalb der Einheitszelle dieselbe relative Position bezüglich der Kupfer-einheitszelle.

Zusammenfassung der STM-Messungen

Bisher wurden Einzelbilder diskutiert, aus denen sich wegen eventuell auftretender Drift keine zuverlässigen Strukturdaten ableiten lassen. Um etwas fundiertere Aussagen über die Einheitszellen der verschiedenen Phasen zu bekommen, wurde eine ganze Reihe STM-Bilder ausgewertet. Dabei wurde kein signifikanter Größenunterschied zwischen den verschiedenen Phasen von PTCDA auf Cu(111) gefunden. Als Mittelwert ergibt sich für die beiden Einheitszellenvektoren eine Länge von $|\vec{a}| = 1,36 \pm 0,07$ nm und $|\vec{b}| = 2,16 \pm 0,11$ nm. Der Fehler ergibt sich hier aus einer fünfprozentigen Ungenauigkeit der Piezokonstanten. Der statistische Fehler liegt bei etwa 0,02 nm für beide Seiten.

Ausgemessen wurde auch der Winkel zwischen den beiden Einheitszellenvektoren \vec{a} und \vec{b} . Wie das Histogramm 4.11 zeigt, ergeben sich für den Winkel $\angle(\vec{a}, \vec{b})$ (Winkel unten links, bzw. oben rechts innerhalb der Einheitszelle) Werte zwischen 85° und 95° . Die Mittelung ergibt $91,1^\circ$ mit einem statistischen Fehler von $\pm 0,4^\circ$. Die Werte häufen sich allerdings deutlich bei Winkeln im Bereich von 91° bis 93° . Nicht ganz so signifikant sind die Maxima bei 90° und 88° . Mit den Messwerten lassen sich drei mögliche Einheitszelle vereinbaren, von denen nur eine rechtwinklig ist. Die beiden anderen haben einen Winkel von 88° und 92° . Die Tatsache, dass die beiden letztgenannten

⁴Die Begriffe kommensurabel und inkommensurabel aus der traditionellen Oberflächenphysik (siehe Referenz [18]) reichen zur Beschreibung der organischen Epitaxie nicht aus. In der Referenz wird daher eine Grammatik der Epitaxie organischer Moleküle entworfen. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird als einfache Überstruktur eine solche bezeichnet, deren Epitaxiematrix nur ganze Zahlen enthält. Gemäß der Referenz [81] wäre nur dies eine kommensurable Struktur. Enthält die Matrix auch ganzrationale Elemente, wird die Struktur als koinzident bezeichnet, wobei hier noch verschiedene Fälle unterschieden werden.

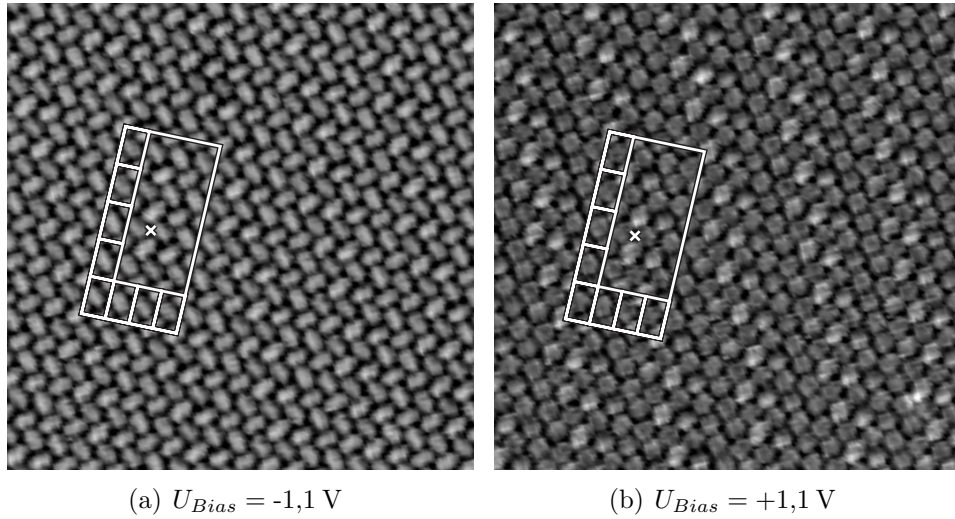


Abbildung 4.10: Submonolage PTCDA auf Cu(111) nachdem die Probe bis 450 K hochgeheizt wurde. Beide STM-Bilder zeigen denselben Ausschnitt auf der Probe, der etwa $27 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$ groß ist. Der gewählte Tunnelstrom war $I_{Tunnel} = 4,2 \text{ pA}$. Eingezeichnet sind als kleine Rechtecke die *herringbone*-Einheitszellen. Das Tunnelbild bei positiver Tunnelspannung (b) zeigt im Gegensatz zu dem mit negativer (a) ein Moiré-Muster. Das große Rechteck deutet hier die entsprechend vergrößerte Einheitszelle an, deren Zentrum mit einem Kreuz markiert ist.

Winkel in ihrer Summe 180° ergeben, spricht dafür, dass es sich hier um eine Phase handelt, die durch Spiegelung ineinander übergehen.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Phasen müssen STM-Bilder herangezogen werden, die zwei oder mehr Domänen zeigen. In den Abbildungen 4.6 und 4.8 ist dies der Fall. Hier lässt sich die relative Orientierung der einzelnen Phasen zueinander sehr genau bestimmen. Für mit „1“ gekennzeichnete Phase ergibt es sich, dass die kurze Seite der Einheitszelle parallel zu den Einheitszellenvektoren der Cu(111)-Oberfläche orientiert ist. Die mit „2a“ und „2b“ bezeichneten Domänen sind hierzu um -71° und -11° gedreht. Andere STM-Bilder zeigen auch noch Domänen mit einem relativen Orientierungswinkel von $+11^\circ$ zu der „1“-Phase bzw. zu den Achsen des Substrates. Das Auftreten von -11° und $+11^\circ$ ist nicht verwunderlich. Die Erklärung hierfür ist, dass beide Strukturen durch eine Spiegelung an der eingeschlossenen Substratachse ineinander übergehen müssen.

STM-Bilder mit hoher Auflösung legen nahe, dass das „dunklere“ Molekül innerhalb der Einheitszelle mit seiner langen Seite entlang den Achsen des Substrates ausgerichtet ist. Das zweite Molekül ist dann um 90° hier-

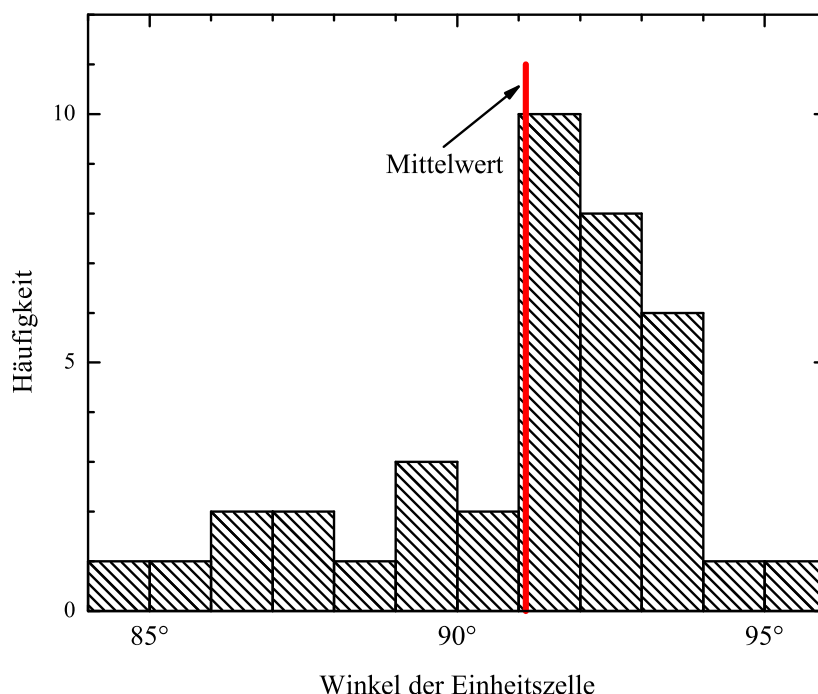


Abbildung 4.11: Histogramm der gefundenen Winkel zwischen den Vektoren \vec{a} und \vec{b} der Einheitszellen, die für PTCDA auf Cu(111) beobachtet wurden.

zu gedreht. Damit liegt es parallel zur entsprechenden Winkelhalbierenden zwischen den Vektoren der Kupereinheitszelle. Die exakte Ausrichtung der Moleküle und Lage relativ zum Substrat lässt sich aber aus den STM-Bildern nicht bestimmen. Der Argumentation von Gabriel *et al.* [82] folgend soll hier davon ausgegangen werden, dass ein maximaler Überlapp der Dianhydrid-Gruppen mit dem entsprechenden Kupferatomen für die Bindung günstig ist. Die Autoren haben beobachtet, dass PTCDA auf Cu(110) so stark gebunden ist, dass es sogar zu einem Massetransport und damit zu einer Umstrukturierung der Kupferatome kommt.

Modell für die erste Lage PTCDA

Ausgehend von obigen Aussagen lassen sich die in der Übersicht 4.12 dargestellten Modelle ableiten. Die *inline*-Phase ist dabei diejenige Phase, deren kurze Seite der Einheitszelle parallel zu den Achsen des Cu(111)-Substrats

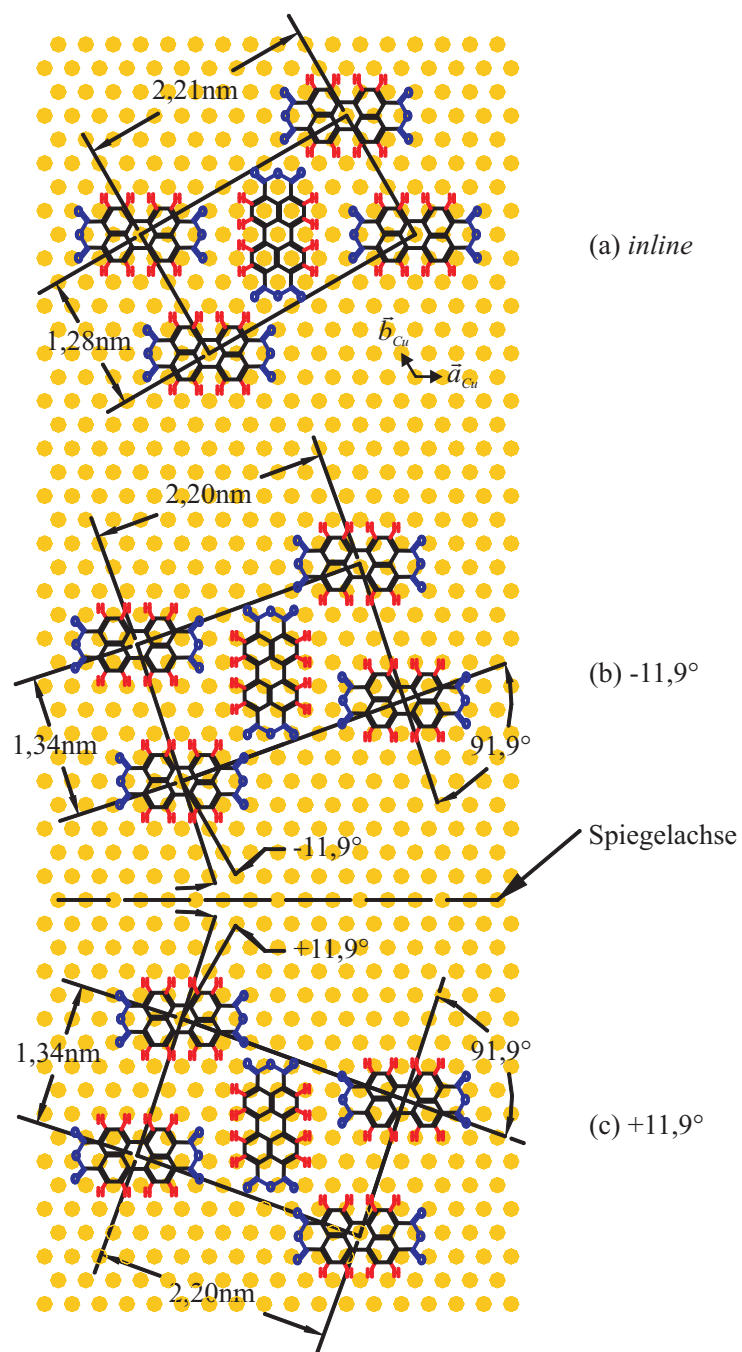


Abbildung 4.12: Vorschlag für die gefundenen Phasen, die PTCDA auf Cu(111) ausbildet. (a) Die *inline* Phase hat eine Achse der Einheitszelle mit dem Substrat gemeinsam. (b) und (c) stellen ebenfalls eine nahezu rechteckige Einheitszelle dar, deren kurze Seite der Einheitszelle aber bezüglich der Achsen des Substrats um $-11,9^\circ$ bzw. $+11,9^\circ$ gedreht sind.

liegt. Die Einheitszelle lässt sich formal als

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 5 \\ 10 & 5 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

beschreiben. Die Einheitszelle hat bei einem vorgegebenen Abstand nächster Kupferatome von 0,256 nm eine Größe von 1,28 nm \times 2,21 nm. Die Moleküldichte liegt damit bei $7,07 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Damit ist die Moleküldichte deutlich geringer als in den entsprechenden Ebenen der Festkörperphasen. Für die α -Phase ergibt sich hier ein Wert von $8,40 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, für die β -Phase einer von $8,32 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Die Flächenreserve erlaubt, dass die Moleküle flach auf der Oberfläche adsorbiert sein können. In der zuvor benutzten Notation entspricht die *inline*-Phase den mit „1“ gekennzeichneten Bereichen.

Die beiden anderen Phasen ergeben sich aus der Notwendigkeit, dass sie in Größe der *inline*-Phase ähnlich sein müssen. Dabei sollen sie ebenfalls (nahezu) rechtwinklig sein und sich durch eine Rotation um ca. $\pm 11^\circ$ von der *inline*-Phase unterscheiden. Allerdings entspricht die beobachtete *herringbone*-Struktur in diesem Fall keiner einfachen Überstruktur. Erst die erweiterte Einheitszelle der (4×5) -Superstruktur ist koinzident, d.h. die Eckpunkte der Superzelle fallen mit äquivalenten Punkten des Kupfergitters zusammen. Die in den Abbildungen 4.12 dargestellten Modelle berücksichtigen dies.

Die Einheitszelle ist in beiden Fällen 1,34 nm \times 2,20 nm. Die beiden Einheitszellenvektoren sind allerdings nicht ganz orthogonal zueinander, sondern schließen einen Winkel von $88,1^\circ$ bzw. $91,9^\circ$ ein. In der Matrixschreibweise ergibt sich für die beiden Phasen:

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1\frac{1}{4} & 5\frac{3}{4} \\ 9\frac{4}{5} & 3\frac{2}{5} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4\frac{1}{2} & 5\frac{3}{4} \\ 6\frac{2}{5} & -3\frac{2}{5} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

Die in Abbildung 4.12 (b) und (c) dargestellten Phasen sind dabei vollkommen äquivalent. Wie angedeutet gehen sie durch eine Spiegelung an den Achsen des Substrats ineinander über.

Die Einheitszelle hat eine Moleküldichte von $6,78 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Damit ist sie etwas weniger dicht gepackt als die *inline*-Phase. Dies mag erklären, warum die *inline*-Phase einen stärkeren Kontrast zwischen den Molekülen aufweist. Sie sind tatsächlich enger gepackt und verschaffen sich mehr Platz durch eine dreidimensionale Anordnung.

Die oben beschriebenen Matrizen erklären die experimentell gefundenen Werte innerhalb ihrer Fehlergrenzen. Die angegebenen Modelle sind aber

nicht eindeutig aus den STM-Messungen abzuleiten. Vor allem die Tatsache, dass erst die Eckpunkte der erweiterten (4×5) -Superstruktur wieder mit dem Kupfergitter zusammenfallen, führt dazu, dass die Matrixelemente nur auf $1/4$ bzw. $1/5$ genau festgelegt sind. Die Tabelle 4.2 fasst die wesentlichen Daten nochmals zusammen.

Lage Phase	1. Lage				2. Lage
	<i>inline</i>		$\pm 11,9^\circ$		<i>herringbone</i>
	STM	Mod.	STM	Mod.	STM
a in nm	1,36	1,28	1,36	1,34	1,34
Δa in nm	0,07		0,07		0,07
b in nm	2,16	2,21	2,16	2,20	2,03
Δb in nm	0,11		0,11		0,10
$\angle(\vec{a}, \vec{b})$	90°	$90,0^\circ$	92°	$91,9^\circ$	90°
$\Delta\angle(\vec{a}, \vec{b})$	5°		5°		5°
Moleküldichte in 10^{13}cm^{-2}		7,07		6,78	7,35

Tabelle 4.2: Vergleich der experimentellen (STM) und postulierten (Mod.) Daten die beschriebenen Strukturen für PTCDA auf Cu(111).

Zweite Lage PTCDA

Wie die später diskutierten TDS-Messungen zeigen (siehe hierzu Kapitel 4.1.4), gibt es einen signifikanten Unterschied in der Bindungsenergie zwischen der ersten und der zweiten Monolage. Die Abbildung 4.13(a) zeigt ein Beispiel dafür, dass dies auch Konsequenzen auf die gemessene Topografie hat. Die gezeigte Probe hat eine Bedeckung von ca. 1,8 Monolagen. In dem Bild ist es gelungen, sowohl die Struktur der ersten Lage als auch die der zweiten Lage molekular aufzulösen.

Ohne bereits auf die von den Molekülen gebildeten Strukturen einzugehen fällt auf, dass die einzelnen Moleküle in den beiden Lagen ein unterschiedliches Erscheinungsbild haben: Die PTCDAs der ersten Lage erscheinen wie gewohnt als eine längliche Erhebung. Für die Moleküle der zweiten Lage finden sich dagegen zwei Maxima in der Topografie. Dies lässt vermuten, dass sich die elektronische Struktur der Moleküle in den verschiedenen Lagen unterscheidet. Um dies näher zu untersuchen, wurde simultan zu der

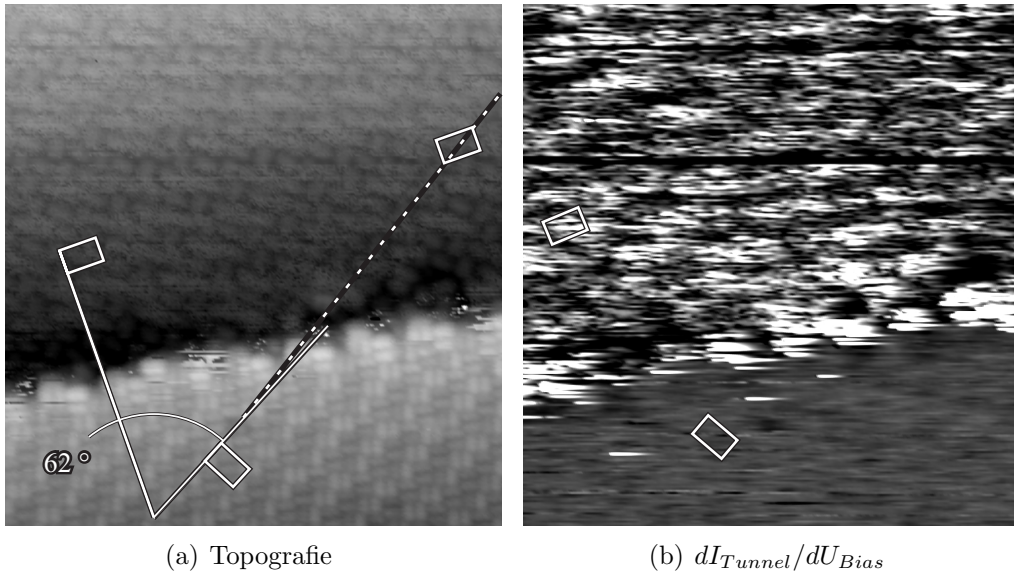


Abbildung 4.13: Die Topografie (a) zeigt den Übergang von der ersten Lage (oben) zur zweiten Lage (unten). Das Bild hat eine Größe von $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$. Die Tunnelparameter sind $U_{Bias} = -2,0\text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 21\text{ pA}$. Eingezeichnet sind die *herringbone*-Einheitszellen der ersten und zweiten Lage. (b) Simultan aufgenommenes dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal. Die Tunnelspannung wurde mit einer Frequenz von $f = 1,25\text{ kHz}$ und einer Amplitude von $U_{Mod} = 5\text{ mV}$ moduliert.

hier gezeigten Topografiemessung auch ein dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal⁵ mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers erzeugt und aufgenommen. Wie in Kapitel 2.1.3 ausgeführt, sollte die normierte Ableitung dI_{Tunnel}/dU_{Bias} proportional zur lokalen elektronischen Zustandsdichte der Oberfläche sein.

Zwar zeigt die dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Karte in Abbildung 4.13(b) einen deutlichen Kontrast zwischen den beiden Lagen, der aber nicht auf eine unterschiedliche Zustandsdichte zurückzuführen ist: Die erste Lage zeigt eine starke Variation des Signals, die nicht mit der Einheitszelle korreliert ist. Das Signal der zweiten Lage ist hier deutlich ruhiger. Die Ursache hierfür sind einzelne Moleküle, die auf der ersten Lage umher diffundieren, da die zweite Lage nicht geschlossen ist. Sie machen sich in der Topografie als diffuse Wolken bemerkbar, die in Richtung der schnellen Rasterrichtung durch die Wechselwirkung mit der Spitze verwischt werden. Das Signal der zweiten Lage ist hierzu im Vergleich deutlich gleichmäßiger, da es weniger „freie“

⁵In Anlehnung an die sonst verwendeten Bezeichnung innerhalb der Arbeit wird hier die Bezeichnung dI_{Tunnel}/dU_{Bias} verwendet. In der Literatur wird diese Art der Spektroskopie oft nur als dI/dV bezeichnet.

Moleküle gibt. Es deutet sich an, dass die Zustandsdichte innerhalb der Einheitszelle moduliert ist. Das starke Signalrauschen verhindert aber hierzu eine eindeutige Aussage. Ein Kühlen der Probe ist für quantitative Messungen hier unumgänglich.

Die *herringbone*-Phase, die sich in der zweiten Lage der Moleküle ausgebildet hat, ähnelt der Struktur der ersten Lage sehr: Die Einheitszelle ist rechteckig ($90 \pm 5^\circ$) und hat eine Größe von $1,34 \pm 0,07 \text{ nm} \times 2,03 \pm 0,10 \text{ nm}$. Auch hier tritt ein Moiré-Effekt ((3×3) -Superstruktur) in der zweiten Lage auf. Daher wurde aus Bildern wie Abbildung 4.13(a) auch die relative Orientierung der Lagen zueinander untersucht. Im gezeigten Fall sind die kurzen Seiten der Einheitszellen zwischen der ersten und der zweiten Lage um 62° verdreht. Wertet man die ganze Messreihe aus, so findet man Winkel von 55° , 64° und 117° . Die Winkel lassen sich mit dem durch das Substrat vorgegebenen Winkel von 60° auf *modulo* $3,7 \pm 0,4^\circ$ reduzieren. Dies kann bedeuten, dass es eine Wechselwirkung zwischen Substrat und zweiter Lage gibt, die deren Orientierung festlegt.

Viel wichtiger ist aber die Beobachtung, dass die zweite Lage eine andere Orientierung hat als die erste Lage. Anders ausgedrückt: Die erste und zweite Lage entsprechen nicht den beiden Festkörperstrukturen der α - und β -Modifikation. Im Fall der Festkörperphasen gibt die (102)-Ebene die rechteckige *herringbone*-Struktur vor, die von einer zur nächsten Ebene nur parallel zu einer der Einheitszellenachsen verschoben ist. Auch für dünnen Schichten konnte dieses Verhalten beobachtet werden: Umbach und Koautoren [49] wiesen dies für die 1. und 2. Lage PTCDA auf Ag(111) nach. Chizhov *et al.* [83] machten dieselbe Beobachtung auf Au(111).

Auch die Vermutung, dass die Diagonale der ersten Lage mit einer Seite der Einheitszelle der zweiten Lage zusammenfällt bestätigt sich nicht. In die Abbildung 4.13(a) wurden entsprechende Hilfslinien eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass es einen Winkel von ca. 4° zwischen der kurzen Seite der Einheitszelle (2. Lage) und der entsprechenden Diagonalen innerhalb der Einheitszelle (1. Lage) gibt.

Eine mögliche Ursache für die (3×3) -Überstruktur lässt sich aus Abbildung 4.14 ableiten. Die acht Bilder zeigen denselben Bereich auf der Probe. Zwischen den Bildern wurde nur die Tunnelspannung verändert.

Man erkennt wieder ein Moiré-Muster. Dieses ist allerdings nur auf der linken Seite der Bilder zu finden. Auf der rechten Seite erscheinen die PTCDAs eher als Doppelreihen. Etwa in der Mitte der Bilder verläuft ein relativ scharfer Übergang zwischen den beiden Bereichen. Dies legt nahe, dass an dieser Stelle in der ersten Monolage eine Domänengrenze verläuft. Erstaunlicherweise setzt sich aber die *herringbone*-Struktur der zweiten Lage über diese Grenze fort: Verbindet man gleich orientierte Moleküle in den beiden

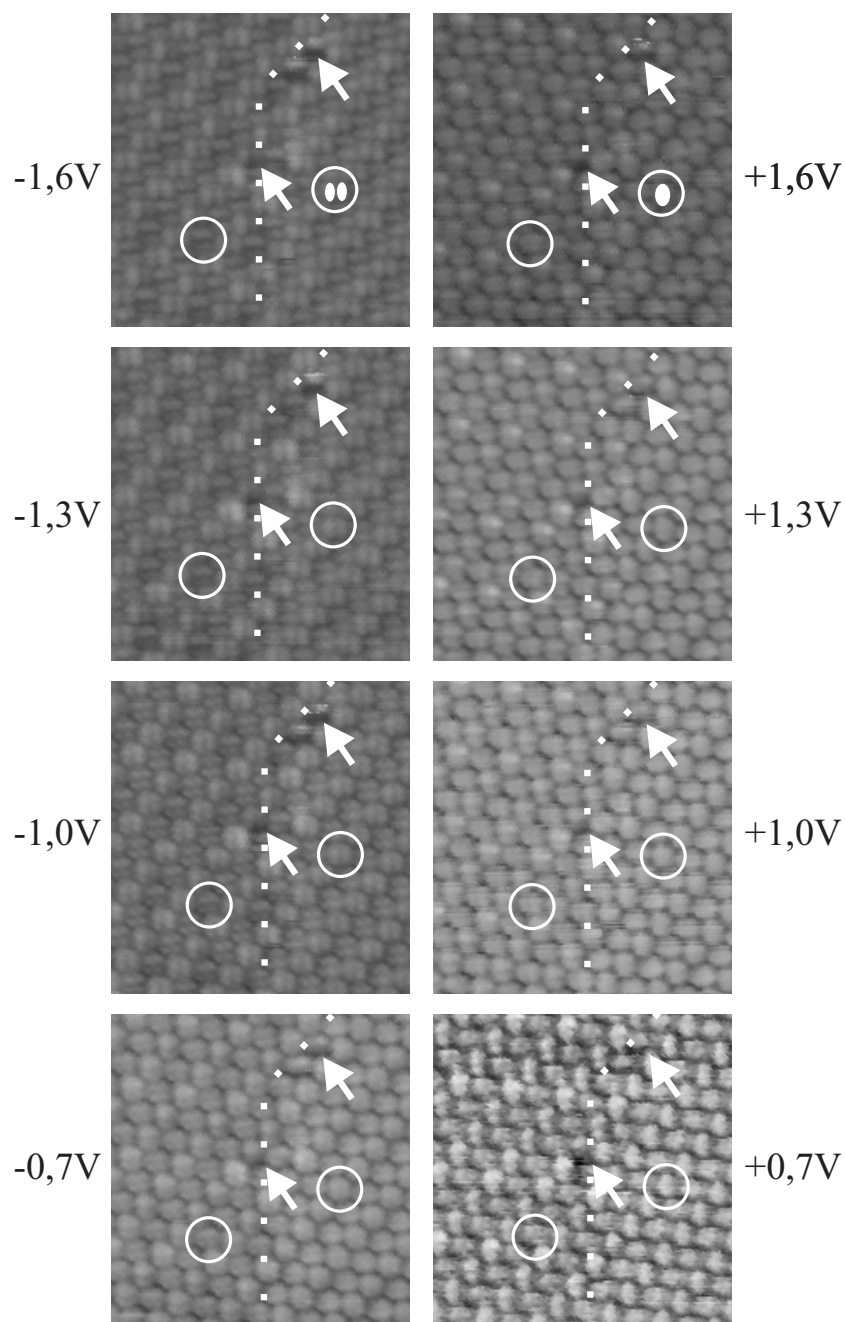


Abbildung 4.14: Spannungsabhängige Topografie. Die Pfeile identifizieren Fehlstellen innerhalb des $15\text{ nm} \times 16\text{ nm}$ großen Bildbereichs. Die Kreise markieren PTCDA-Moleküle. Die gepunktete Linie deutet eine Domänengrenze der ersten Lage an. Alle Bilder wurden mit einem Tunnelstrom von $I_{\text{Tunnel}} = 5,0\text{ pA}$ aufgenommen und stellen die Höhe in derselben Grauskala dar.

Bereichen miteinander, gehen die Linien ungestört über die Mitte des Bildes. Es gibt also eine Wechselwirkung zwischen den Schichten. Diese hat aber nur einen sehr geringen Einfluss auf die ausgebildete Struktur der zweiten Lage. Die Wechselwirkung macht sich nur durch eine minimale Veränderung der elektronischen Struktur bemerkbar.

Die Bilderreihe 4.14 zeigt aber auch, dass der intramolekulare Kontrast von der angelegten Tunnelspannung abhängt. Für Tunnelspannungen im Bereich von $-1,6\text{ V}$ bis $-1,0\text{ V}$ werden die einzelnen PTCDA-Moleküle durch zwei Maxima dargestellt. Für den Bereich positiver Spannungen erscheint jedes Molekül nur als eine Erhebung. Die in der Abbildung 4.14 markierten Fehlstellen erlauben eine Identifikation einzelner PTCDA-Moleküle. Hierbei ergibt sich, dass die beiden Ellipsen, die die beiden Maxima innerhalb des Moleküls bei negativer Tunnelspannung markieren, mit ihrer langen Seite parallel zu der Ellipse orientiert sind, die sich für das Molekül bei positiver Tunnelspannung ergibt. Ausgehend von der Annahme, dass die langgezogene Ellipse bei positiver Tunnelspannung in etwa die Orientierung des PTCDAs wiedergibt, heißt dies, dass bei negativer Tunnelspannung die lokale Zustandsdichte des Moleküls zwei Maxima hat, die parallel zur Längsseite des Moleküls ausgerichtet sind. Bei negativer Tunnelspannung erwartet man außerdem, dass das Topografiebild durch das LUMO des Moleküls geprägt ist. Die Abbildung 4.15 zeigt HOMO und LUMO, wie es Hoshino *et al.* [48] nach der MNDO-Methode berechnet haben. Grundsätzlich stimmt die Symmetrie des intramolekularen Kontrasts bei negativer Tunnelspannung mit der Symmetrie des LUMOs überein, wenn man das Betragsquadrat der Wellenfunktion betrachtet.

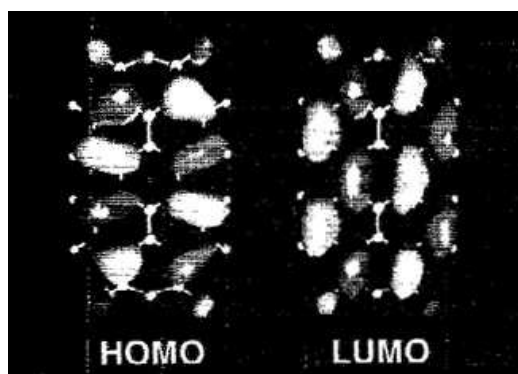


Abbildung 4.15: HOMO und LUMO von PTCDA nach Hoshino *et al.* [48]

Andere Strukturen

Neben der für die erste und die zweite Monolage beschriebenen *herringbone*-Struktur, wurden auch andere Phasen für PTCDA auf Cu(111) gefunden, die sich aber weder gezielt präparieren noch reproduzieren ließen.

Details der *square*-Phase zeigt die Abbildung 4.16(a). Aus den STM-Bildern lässt sich eine quadratische Einheitszelle ableiten, deren Kantenlänge 1,66 nm ist. Die Abbildung 4.16(b) zeigt ein entsprechendes Modell. Der statistische Fehler liegt bei $\pm 0,04$ nm; der systematische Fehler aufgrund eines Kalibrierungsfehlers von 5% ist $\pm 0,08$ nm.

Wie bei der *herringbone*-Phase besteht die Einheitszelle der *square*-Phase aus zwei Molekülen, die gegeneinander um ca. 90° verdreht sind. Insgesamt wirkt die *square*-Phase aber weniger dicht gepackt, da die Löcher zwischen den Molekülen deutlich stärker ausgeprägt sind.

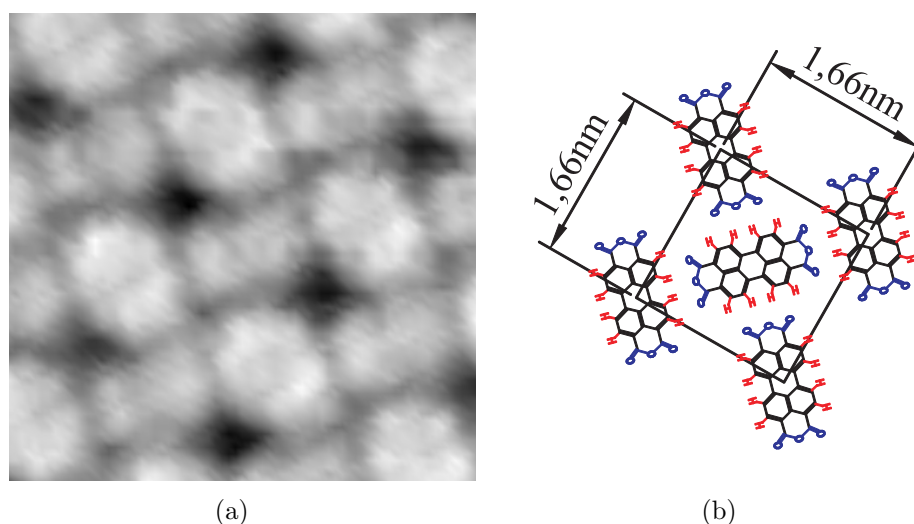


Abbildung 4.16: Details der *square*-Phase. Das STM-Bild (a) ist $4,5 \text{ nm} \times 4,5 \text{ nm}$ groß. An der Spitze lag eine Tunnelspannung von $U_{Bias} = 0,3 \text{ V}$ an. Der Tunnelstrom war $I_{Tunnel} = 9,5 \text{ pA}$. Das Bild wurde entsprechend der experimentellen Daten (siehe (b)) entzerrt.

Die *square*-Phase wurde bereits von Chizov *et al.* [83] für die erste und die zweite Lage PTCDA auf Au(111) beschrieben. Chizov geht in seinem Modell von einem Winkel von 83° zwischen den beiden Molekülen aus. Seine quadratische Einheitszelle hat eine Kantenlänge von $1,7 \pm 0,1 \text{ nm}$. Die *square*-Phase wurde ebenfalls auf einer $\text{Ag-Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ gefunden. Die Autoren [84] geben hier als Kantenlänge 1,61 nm an. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt die hier beschriebene Einheitszelle mit denen der anderen Autoren überein.

Eine Großaufnahme der *rod*-Phase ist in Abbildung 4.17(a) zu sehen. Die rhombische Einheitszelle hat, wie das Modell in Abbildung 4.17(b) darstellt, eine Kantenlänge von $|\vec{a}| = 1,62 \text{ nm}$ bzw. $|\vec{b}| = 1,67 \text{ nm}$ und enthält nur ein Molekül. Der statistische Fehler liegt in beiden Fällen bei $\pm 0,02 \text{ nm}$, der Fehler aufgrund der Kalibrierung bei $\pm 0,08 \text{ nm}$. Die beiden Vektoren der Einheitszelle bilden einen Winkel von $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 32,4^\circ$.

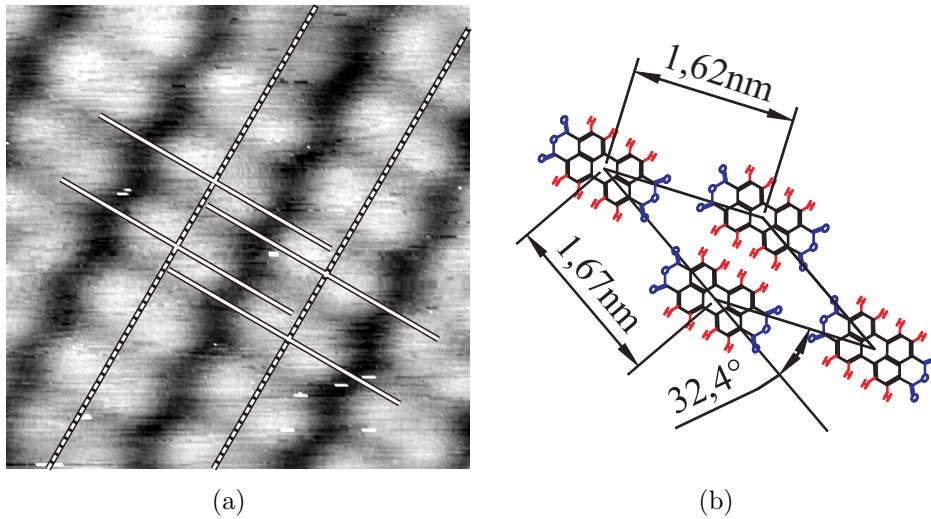


Abbildung 4.17: Das $4,5 \text{ nm} \times 4,5 \text{ nm}$ große STM-Bild (a) zeigt die *rod*-Phase. Die gestrichelten Linien verbinden parallel liegende Moleküle. Die durchgezogene Linien markieren die Mittelpunkte der entsprechenden Moleküle. Es wird deutlich, dass die Reihen um weniger als den halben Molekülabstand gegeneinander verschoben sind. Für dieses Bild wurde eine Tunnelspannung von $0,7 \text{ V}$ und ein Tunnelstrom von $31,0 \text{ pA}$ am STM eingestellt. Die Einheitszelle der *rod*-Phase ist in (b) gezeigt.

Erstaunlicherweise liegen die Moleküle innerhalb der *rod*-Phase parallel. Ihr Abstand ist $0,92 \pm 0,01 \text{ nm}$. Dies entspricht sehr genau der Breite des PTCDA-Moleküls. Diese Anordnung ist insofern erstaunlich, da sich nun gleiche Partialladungen gegenüber liegen. Durch die verschiedenen langen Seiten der Einheitszelle passen die Reihen nebeneinander liegender Moleküle auch nicht perfekt ineinander – die Reihen sind um weniger als den halben Molekülabstand gegeneinander verschoben. Die Linien in der Abbildung 4.17(a) verdeutlichen dies.

Tiba *et al.* [55] berichten über eine ähnliche Struktur, die von PTCDA auf der mit Sauerstoff rekonstruierten $p(2 \times 2)$ -Ni(111)-Oberfläche ausgebildet wird. Die *stripe-like* A-Phase lässt sich durch zwei $1,54 \pm 0,1 \text{ nm}$ lange

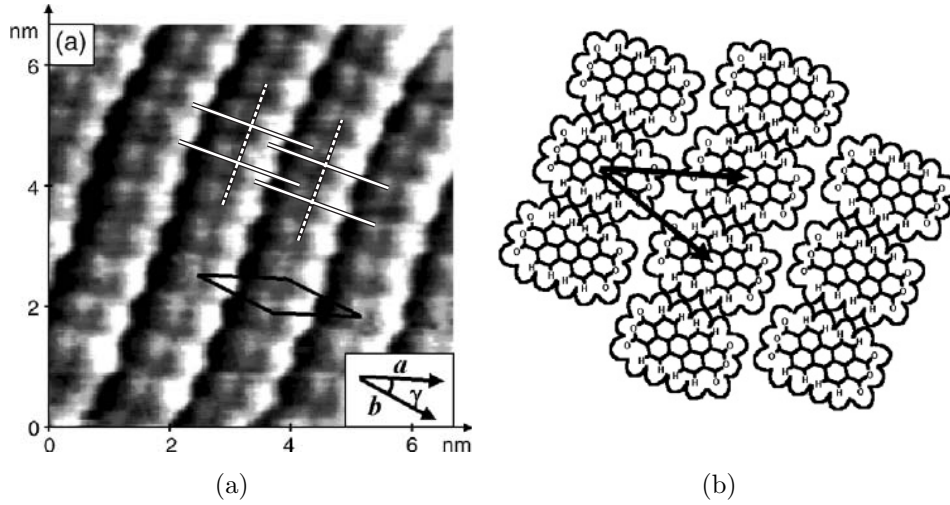


Abbildung 4.18: (a) STM-Bild ($U_{Probe} = -1,397$ V, $I_{Tunnel} = 20$ pA) der von Tiba *et al.* [55] beschriebenen *stripe like* A-Phase, die PTCDA bei einer Bedeckung von etwa fünf Monolagen auf Ni(111)- $p(2 \times 2)$ O ausbildet. Die Abbildung wurde um die weißen Linien entsprechend der Abbildung 4.17(a) ergänzt (b) Modell der „S-A“-Phase. Die Gitterparameter sind $|\vec{b}| = |\vec{a}| = 1,54 \pm 0,1$ nm und $\gamma = 34 \pm 1^\circ$. Beide Bilder wurden der Referenz [55] entnommen.

Einheitsvektoren beschreiben, die einen Winkel von $34 \pm 1^\circ$ bilden. Für diese Anordnung gehen Tiba *et al.* von flach auf der Oberfläche adsorbierten PTCDA-Molekülen aus. Die Abbildung 4.18 zeigt das entsprechende STM-Bild und das dazugehörige Modell aus der Veröffentlichung von Tiba *et al.*.

Die „S-A“-Phase von Tiba und Mitautoren weist beim direkten Vergleich eine große Ähnlichkeit mit der hier präsentierten *rod*-Phase auf. Die Längen der Einheitszellenvektoren sowie ihrer Ausrichtung zueinander stimmen innerhalb der Fehlergrenzen für die „S-A“ und die *rod*-Phase überein. Im Gegensatz zu dem Modell aus der Referenz [55] ist die Einheitszelle der *rod*-Phase aber nicht durch gleich lange Einheitszellenvektoren gegeben. Ein Konsequenz hieraus ist der oben beschriebene Versatz der Molekülreihen um weniger als den halben Molekülabstand. Zeichnet man entsprechende Linien auch in das STM-Bild von Tiba *et al.* ein, zeigt sich auch hier, dass die Einheitszelle eigentlich asymmetrisch ist.

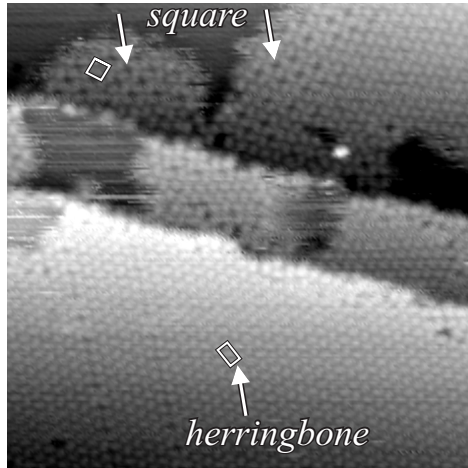
Die *square*- und die *rod*-Phase konnten allerdings nur auf einer Probe beobachtet werden, die über einen Zeitraum von mehreren Tagen im STM beobachtet wurde. Das Teilbild 4.19(a) zeigt die Probe direkt nach der Präparation. Neben der zuvor diskutierten *herringbone*-Struktur finden sich

auch kleinere Bereiche, die eine deutlich andere Struktur zeigen. Eine davon ist die *square*-Phase. Am zweiten Tag dominiert dann bereits die *square*-Phase die Topografie der Oberfläche. Es finden sich in Abbildung 4.19(b) nur noch kleinere Bereiche mit der *herringbone*-Struktur. Daneben gibt es ungeordnete Bereiche, die quasi einen Übergang zwischen den beiden Phasen darstellen. Die Probe erscheint am vierten Tag (siehe Teilbild 4.19(c)) nur kurzreichweitig geordnet. Man erkennt eine neue Struktur – die *rod*-Phase. Ein Gleichgewicht scheint sich dann schließlich am achten Tag eingestellt zu haben. Wie in Abbildung 4.19(d) zu sehen ist, hat sich die *rod*-Phase großflächig auf der Probe ausgebreitet. Andere Phasen wurden zu diesem Zeitpunkt nicht mehr gefunden.

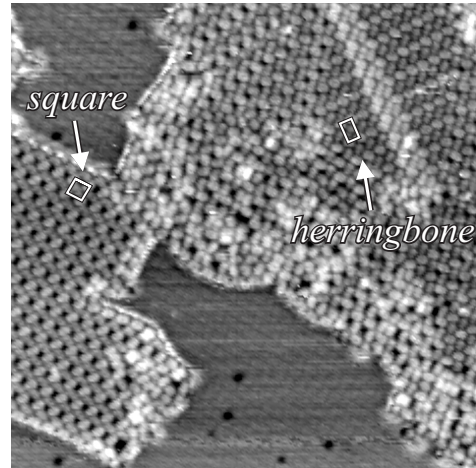
Ungeklärt bleibt die Ursache dieser Umwandlung. Zwar haben Chizhov *et al.* [83] ebenfalls beobachtet, dass sich die *herringbone*-Phase in die *square*-Phase umwandelt. Sie gehen davon aus, dass diese Umstrukturierung durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze induziert wird. Dem widersprechen die hier gezeigten STM-Messungen, die verschiedene Stellen der Probe und an verschiedenen Tagen zeigt. Eine Umwandlung von *herringbone*-Domänen in die *square*-Domänen konnte nicht direkt beobachtet werden. Auf Cu(111) scheint die Umwandlung also viel langsamer zu erfolgen – nicht über Minuten sondern eher über Stunden. Entgegen der Erwartung, dass sich gleiche Partialladungen abstoßen, ist die *rod*-Phase die scheinbar energetisch günstigste. Dies kann nur damit erklärt werden, dass sich das PTCDA langsam zersetzt hat. Ein mögliches Reaktionsschema wurde bereits in Kapitel 3.2.1 (Abbildung 3.7) diskutiert. Da der Partialdruck während dieser Messreihe nie schlechter als 1×10^{-10} mbar war, ist eine Reaktion mit dem Restgas auszuschließen. Es kommt hier nur eine katalytische Zersetzung durch den Kontakt mit der Kuperoberfläche in Frage.

4.1.3 Dicke Schichten und Kristallite

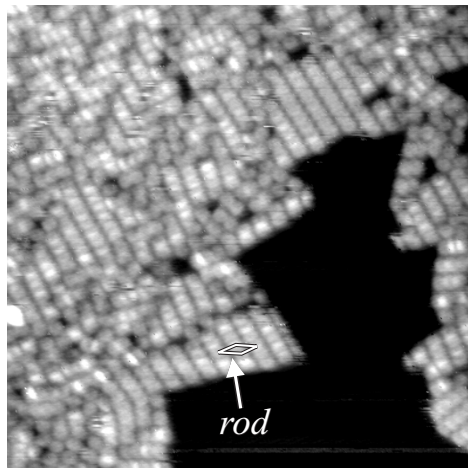
Eine Monolage eines organischen Halbleitermoleküls auf einem Metalls substrat (bzw. auf einem Isolator) ist eigentlich nur aus grundlagenorientierter Sicht von Interesse. Die geringe Leitfähigkeit einer Monolage sowie ihr geringes Absorptionsvermögen machen eine Nutzung als Transistor oder photoaktive Schicht wenig effektiv. Erst dicke Schichten erfüllen diese Kriterien. Dabei sind möglichst homogene Systeme interessant, die ein Lage-für-Lage-Wachstum aufweisen. STM-Messungen an dem System PTCDA/Cu(111) zeigen allerdings, dass sich PTCDA-Kristallite auf der Oberfläche bildet. Im folgenden Abschnitt werden diese mittels STM dreidimensional analysiert. Ein weiterer Abschnitt geht dann auf die Temperaturabhängigkeit der Topografie ein.



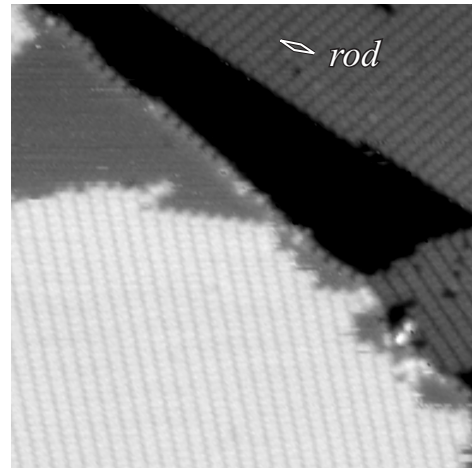
(a) 1. Tag



(b) 2. Tag



(c) 4. Tag



(d) 8. Tag

Abbildung 4.19: Zeitliche Entwicklung von ca. 1,5 Monolagen PTCDA auf Cu(111). Die Bilder zeigen jeweils einen Bereich von $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, nur Bild (c) zeigt einen $38 \text{ nm} \times 38 \text{ nm}$ großen Bereich der Probe. Angedeutet sind die jeweiligen PTCDA-Einheitszellen. Die Tunnelparameter für die einzelnen Bilder sind: (a) $U_{\text{Bias}} = -2,6 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 4,0 \text{ pA}$ (b) $U_{\text{Bias}} = 0,4 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 9,2 \text{ pA}$ (c) $U_{\text{Bias}} = 1,8 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 5,2 \text{ pA}$ (d) $U_{\text{Bias}} = 1,7 \text{ V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 1,9 \text{ pA}$. Die STM-Bilder sind nicht driftkompensiert.

PTCDA-Kristallite

Bietet man der Cu(111)-Oberfläche, die sich während des Aufdampfprozesses auf Raumtemperatur befindet, ein Äquivalent von etwa fünf Monolagen an, kann man unter Umständen PTCDA-Kristallite mit dem STM beobachten. Entscheidend hierfür ist, wie später noch ausgeführt wird, ein Anlassen der Probe. Die hier gewählte Prozedur lehnt sich an die TDS-Messungen an. Die Probentemperatur wird linear mit 1K/s bis zu einer Endtemperatur von etwa 510 K erhöht. In diesem Bereich setzt bereits die thermische Desorption ein. Daher wird die Probe nach Erreichen der Endtemperatur schnellstmöglich mit flüssigem Stickstoff ($\ll 10$ K/s für die ersten 100 K) wieder herunter gekühlt. Die beiden Zusammenstellungen 4.20 und 4.21 zeigen zwei nach diesem Schema auf einem Cu(111)-Einkristall präparierte PTCDA-Kristallite. Die Bilder stellen nicht nur die Kristalle als Ganzes dar – ihre Größe liegt bei etwa $600\text{nm} \times 400\text{nm}$ – sondern auch die molekular aufgelösten Begrenzungsflächen. Dies erlaubt unter bestimmten Umständen, die glücklicherweise in Fall von PTCDA erfüllt sind, die dreidimensionale Analyse der Kristallite.

Die beiden bekannten Festkörperphasen lassen sich in der (102)-Ebene durch ein Fischgrätenmuster (siehe Kapitel 3.2.1) beschreiben. Die gefundene Struktur in der obersten Lage der Kristallite lässt sich ebenfalls als eine *herringbone*-Anordnung interpretieren. Die Besonderheit dieser Anordnung ist, dass die Moleküle nahezu flach angeordnet sind. Damit ergibt sich für die Festkörperphasen und die Kristallite ein schichtweiser Aufbau.

Die *herringbone*-Struktur erklärt auch die hexagonale Form der Kristallite. Die STM-Bilder zeigen, dass die kurze Seite a der rechteckigen Einheitszelle immer parallel zu einem Flanken-Paar (hier durchgehend mit I und IV bezeichnet) liegt. Die anderen Flanken sind parallel zur Diagonale der Einheitszelle ausgerichtet. Werden mit a und b die Längen der beiden Einheitszellen-Vektoren bezeichnet, so charakterisiert das Verhältnis a/b den Winkel zwischen der Seite a und der jeweiligen Flanke, die parallel zur Diagonalen der Einheitszelle liegt. Eine direkte Folge hieraus ist, dass die Winkel \angle (IV–I), \angle (I–II), \angle (III–IV) und \angle (IV–V) zwischen den Flanken gleich sein müssen. Tabelle 4.3 zeigt, dass dies innerhalb des experimentellen Fehlers von $\pm 3^\circ$ der Fall ist. Aus Symmetrie sind dann auch die Winkel \angle (II–III) und \angle (V–VI) gleich.

Die Struktur der Einheitszelle ist charakteristisch für den ausgebildeten Kristalliten. Mit den Methoden der Röntgen-Kristallografie lassen sich diese Unterschiede vermessen. Allerdings liegen die Differenzen für die α - und β -Phase in Bereich von drei Prozent. Versucht man mit dem STM Längen absolut zu vermessen, liegt der relative Fehler üblicherweise im Bereich von fünf Prozent. Damit kann ein Unterschied in den Dimensionen der Einheitszelle

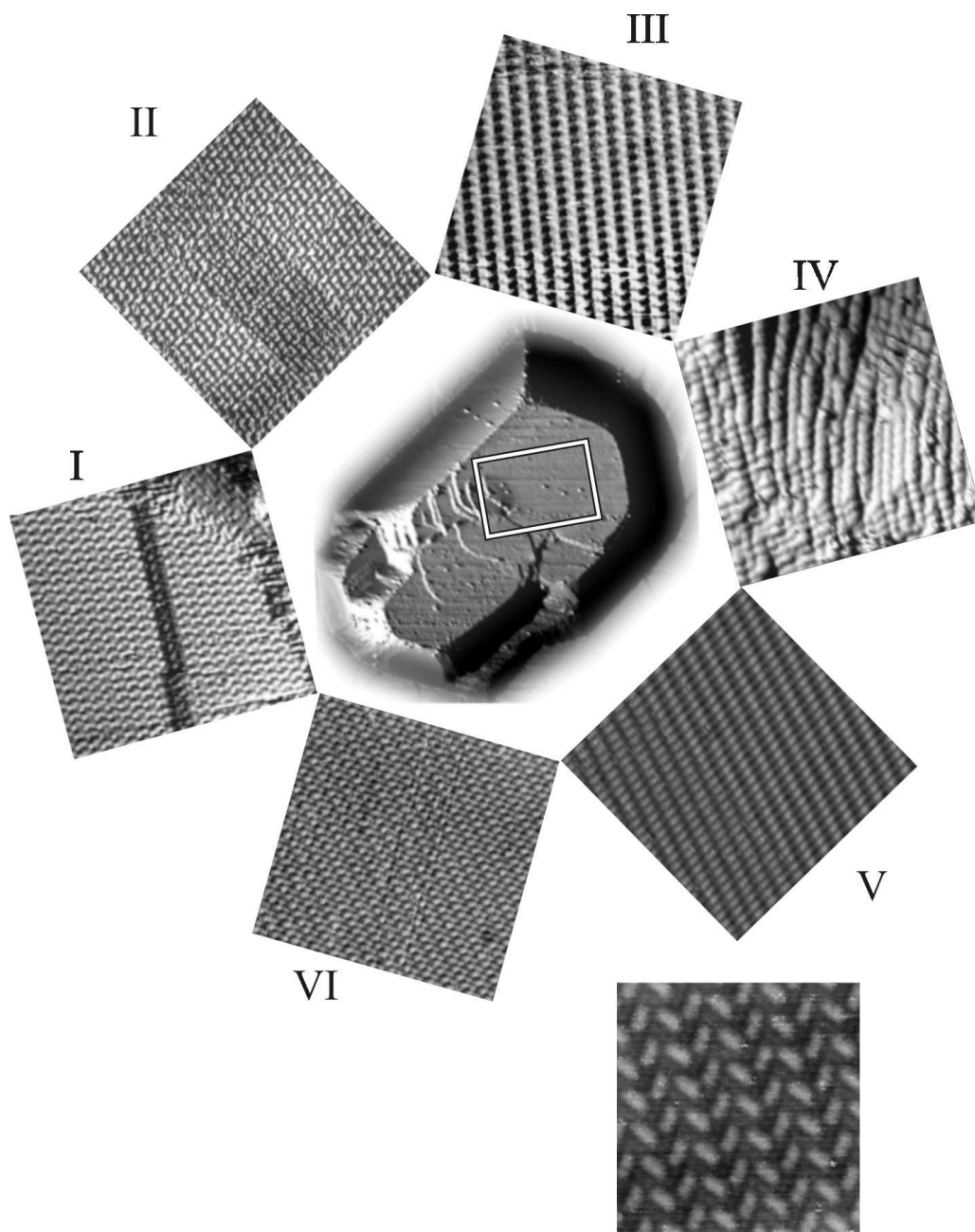


Abbildung 4.20: $550\text{nm} \times 400\text{nm}$ großer PTCDA-Kristallit auf Cu(111), bzw. $30\text{nm} \times 30\text{nm}$ große Bereiche der Flanken. Unten rechts ist die oberste Lage dargestellt. Das Rechteck deutet die Ausrichtung der Einheitszelle an. Die Probe mit fünf Monolagen PTCDA wurde schrittweise bis 510 K erwärmt.

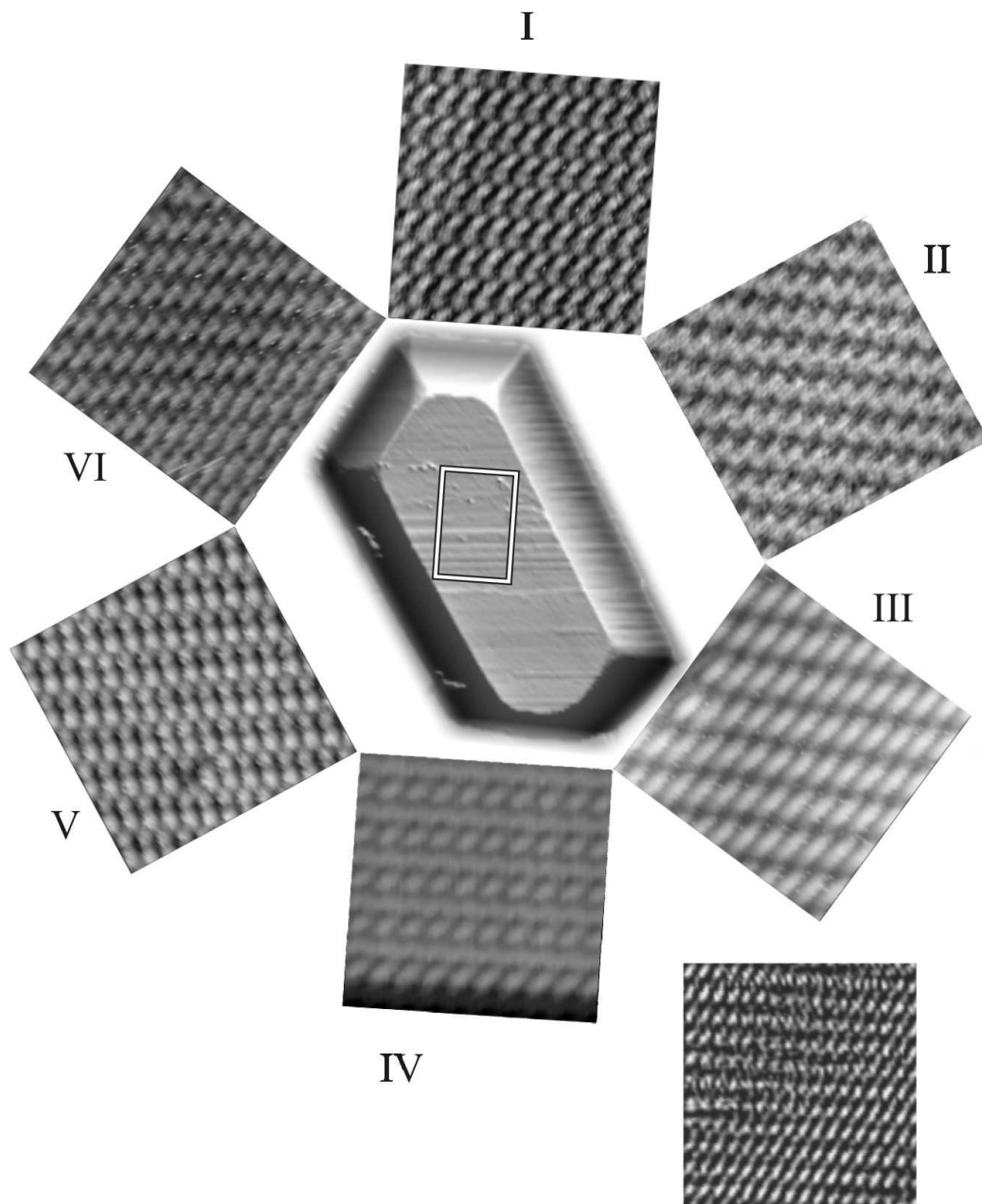


Abbildung 4.21: $650\text{ nm} \times 350\text{ nm}$ großer PTCDA-Kristallit auf Cu(111), bzw. $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ große Bereiche der Flanken. Unten rechts ist die oberste Lage dargestellt. Das Rechteck deutet die Ausrichtung der Einheitszelle an. Die Probe mit fünf Monolagen PTCDA wurde schrittweise bis 515 K erwärmt.

mit dem STM nur schwer festgestellt werden. Dieser Ansatz würde außerdem weitere Kristallphasen ausschließen.

Bestimmung des Lagen-Versatzes

Um den Kristallit eingehend zu charakterisieren, muss geklärt werden, wie die einzelnen Lagen gegeneinander verschoben sind. Eine simple Form der Analyse zeigt das Bild 4.22. Dargestellt ist hier ein Ausschnitt der obersten Lage des Kristalliten aus Abbildung 4.20. Dieser Bereich wurde gewählt, da hier verschiedenen Stufen zu sehen sind. Ohne auf die genaue Struktur der Einheitszelle einzugehen, wurden identische Punkte innerhalb der Einheitszellen jeweils in einer Lage durch Linien miteinander verbunden. Dies ist für zwei Lagen angedeutet. Linien, die der längeren Seite der Einheitszelle zugeordnet werden können, gehen ungestört über die Stufenkante hinaus. Es gibt diesbezüglich keinen Versatz. Anders liegt der Fall für die Linien, die der kürzeren Seite der rechteckigen Einheitszelle entsprechen. Der Versatz liegt hier bei etwa 0,2 nm. Im Prinzip ist so eine Analyse der Kristallite möglich. Allerdings ist eine gestufte Oberseite der Kristallite nur selten beobachtet worden.

Ausgehend von Abbildung 4.22 lässt sich aber eine verfeinerte Analyse-Methode [85] ableiten, die nicht auf Stufen auf dem Kristalliten angewiesen ist. Dabei werden die Seitenflächen der Nanokristalle untersucht. Diese stellen quasi die höchstmögliche Stufendichte dar.

Um das Verfahren zu demonstrieren, soll ein PTCDA-Kristallit auf Au(111) (siehe Abbildung 4.23) detailliert ausgewertet werden. Dieser Kristallit ist deswegen besonders zur Demonstration des Verfahrens geeignet, da dieser Kristallit in beiden Richtungen der Einheitszelle eine relativ große Verschiebung aufweist. Die Ergebnisse lassen sich aber, wie die Tabelle 4.3 zeigt, auch auf die Kristallite übertragen, die auf Cu(111) bzw. Cu(110) [26, 28] aufgewachsen wurden.

Besonders geeignet zur Kristallitanalyse sind Abbildungen wie 4.24, bei der es gelang, sowohl die obere Lage als auch zwei Flanken molekular aufzulösen. Aus der Struktur der obersten Lage ergibt sich die Orientierung der Einheitszelle. Betrachtet man die Flanken, so lassen sich dort Linien festlegen, die gleiche Punkte innerhalb der verschiedenen Lagen verbinden. Zwei dieser Linien sind in Abbildung 4.24 eingezeichnet. Der Winkel dieser Linien gegenüber der kurzen Seite der Einheitszelle wird nun vermessen. Hat man diese Informationen für die verschiedenen Seitenflächen, kann man nach den Regeln der Triangulation einen gemeinsamen Schnittpunkt bestimmen. Ausgenutzt wird bei diesem Vorgehen, dass die Ausgangspunkte der „Peilungssignale“ nur auf einem durch die Einheitszelle vorgegebenen Raster lie-

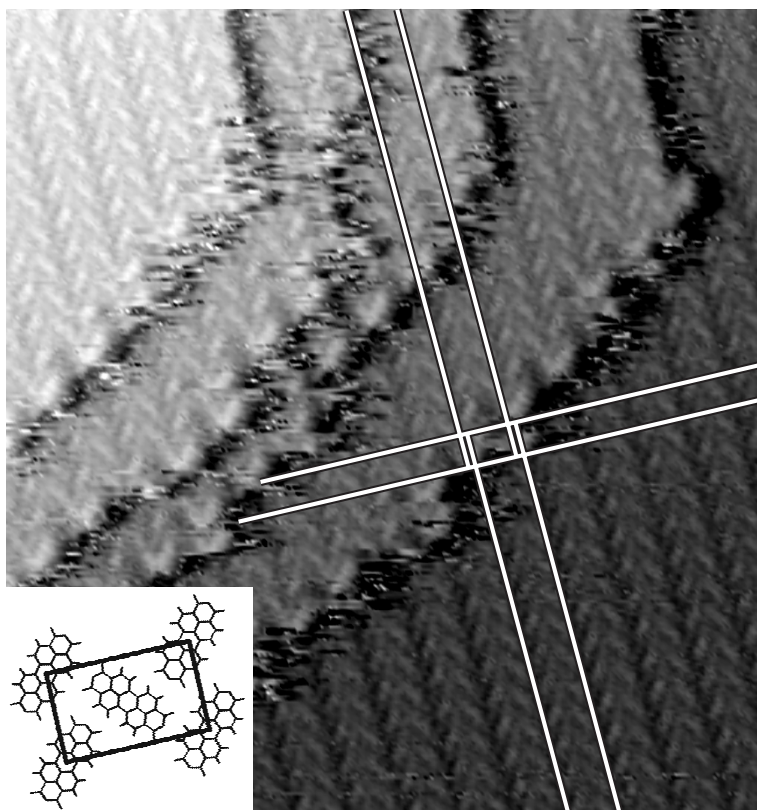


Abbildung 4.22: Oberseite eines PTCDA-Kristalliten auf Cu(111). Der Ausschnitt ist $33 \text{ nm} \times 33 \text{ nm}$ groß. Das STM operierte mit $U_{Bias} = -2,2 \text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 2,8 \text{ pA}$. Die Linien zeigen, dass es nur eine Verschiebung entlang der langen Seite der Einheitszelle (siehe Inset) gibt.

gen können. Dies einzigen Längenmessungen, die hier eingehen, sind also die Seitenlängen der *herringbone*-Einheitszelle, die man jedoch zur vollständigen Beschreibung der Kristallite benötigt.

Das Verfahren der Triangulation zeigt das Diagramm 4.25. Die Verbindung gleicher Punkte auf den Flanke ist aufgrund der Periodizität innerhalb der Lagen nicht eindeutig. Es ist aber immer möglich, die Versatzwinkel auf den Flanken II, III, V und VI so zu wählen, dass sie ausgehend von der X -Achse ($Y = 0$) angetragen werden können. Der Abstand der Antragspunkte ist durch die Seite a der Einheitszelle bzw. ein ganzzahliges Vielfaches hiervon gegeben. Bedingt durch den relativ kleinen Versatz parallel zu b schneiden sich die Strahlen in einem sehr stumpfen Winkel, so dass die Festlegung des Schnittpunktes mit nur diesen vier Winkeln zu einem großen Fehler führen würde.

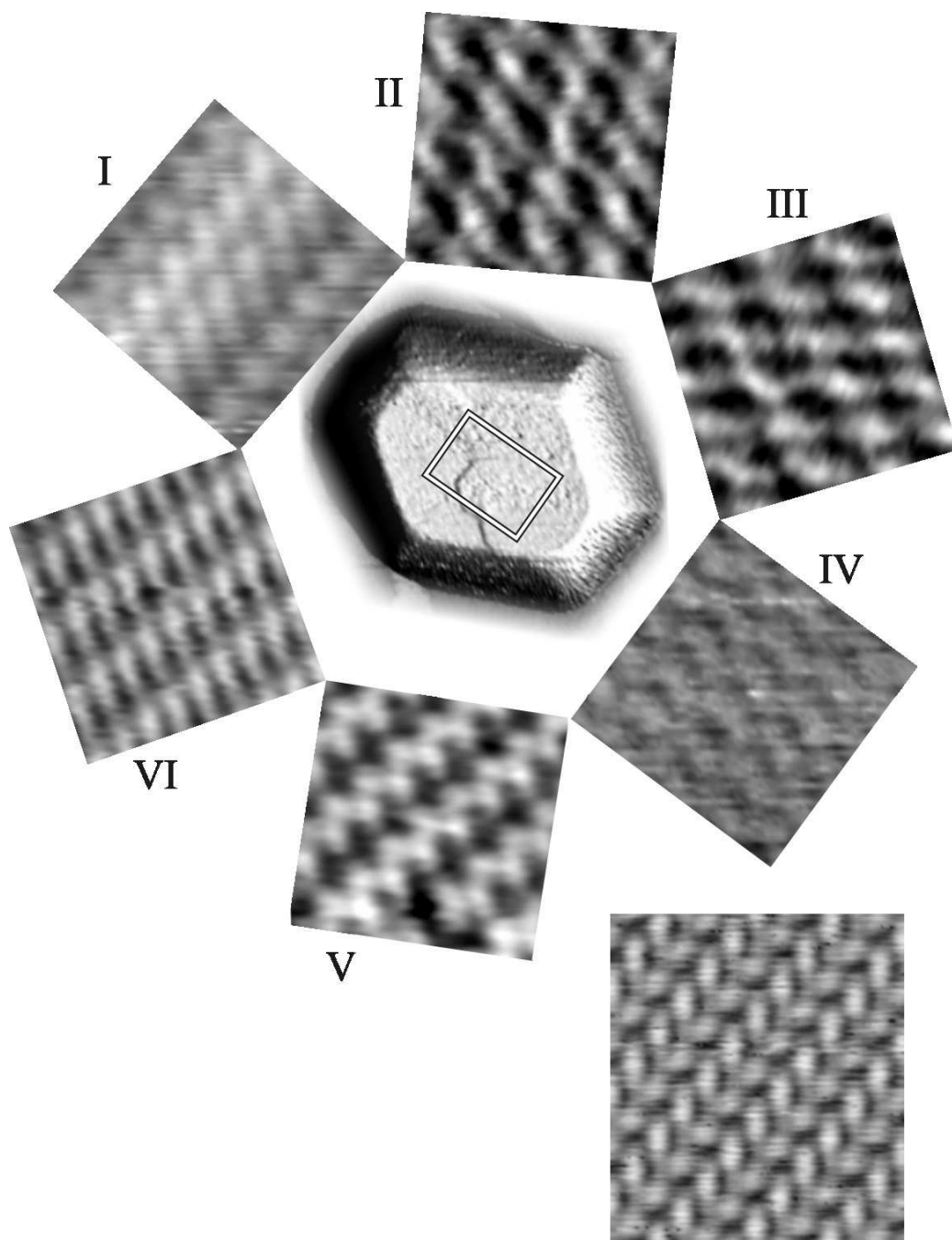


Abbildung 4.23: $390\text{ nm} \times 320\text{ nm}$ großer PTCDA-Kristallit auf Au(111), bzw. $11\text{ nm} \times 11\text{ nm}$ große Bereiche der Flanken. Unten rechts ist die oberste Lage dargestellt. Das Rechteck deutet die Ausrichtung der Einheitszelle an. Die Probe mit acht Monolagen wurde schrittweise bis 510 K erwärmt.

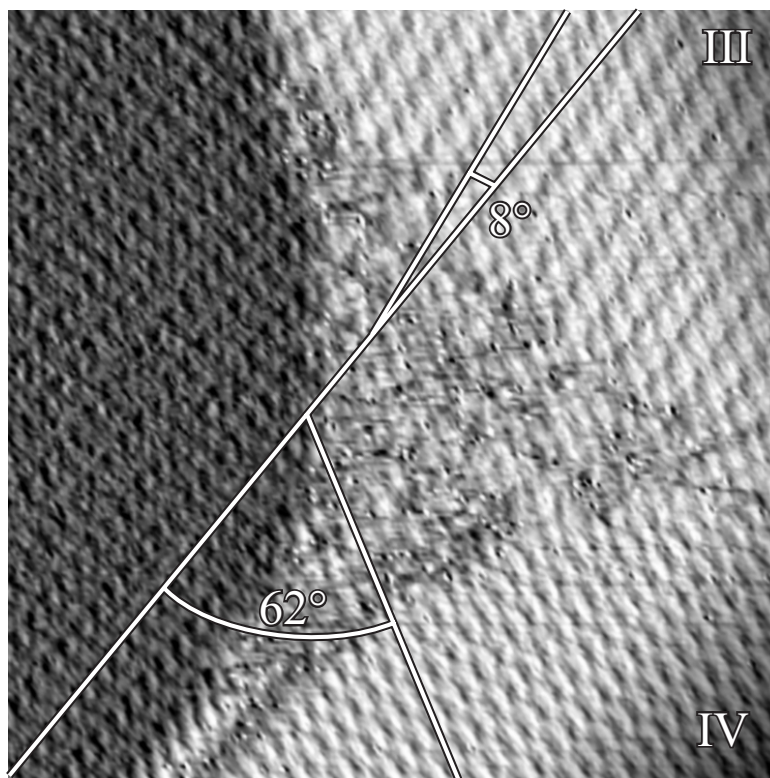


Abbildung 4.24: 38 nm \times 38 nm große Detailansicht der Flanken III und IV aus Bild 4.23. Die lange Linie liegt parallel zur kurzen Seite der Einheitszelle. Die anderen beiden verbinden jeweils gleiche Punkte innerhalb der Lagen auf den Flanken. Die STM-Parameter sind $U_{Bias} = -3,3$ V und $I_{Tunnel} = 1,2$ pA.

Glücklicherweise stehen noch zwei weitere Flanken – nämlich I und IV – zur Verfügung. Der Versuch, diese Peilungsstrahlen auf dem Raster anzutragen, das durch die Einheitszelle gegeben ist, misslingt. Der Grund hierfür findet sich in den entsprechenden Bildern der Flanken. Abbildung 4.21 zeigt, dass die Orientierung der Moleküle in Flanke IV nicht einheitlich ist. Es scheint so, als ob sich zwei verschieden terminierte Lagen A und B abwechseln. Der Schlüssel hierzu liegt abermals in der inneren Struktur der *herringbone*-Einheitszelle. Diese besteht nämlich aus zwei Molekülen, die gegeneinander um etwa 90 ° gegeneinander gedreht sind. Die Flanken I und IV können also so interpretiert werden, dass je nach Lage abwechselnd Moleküle der einen bzw. der anderen Orientierung aus der Flanke herausragen.

Diese Erkenntnis hat direkte Auswirkungen auf den Antragspunkt der entsprechenden Peilungsstrahlen. Diese repräsentieren nämlich immer die Verbindung zweier äquivalenter Moleküle. In diesem Fall bedeutet dies, dass

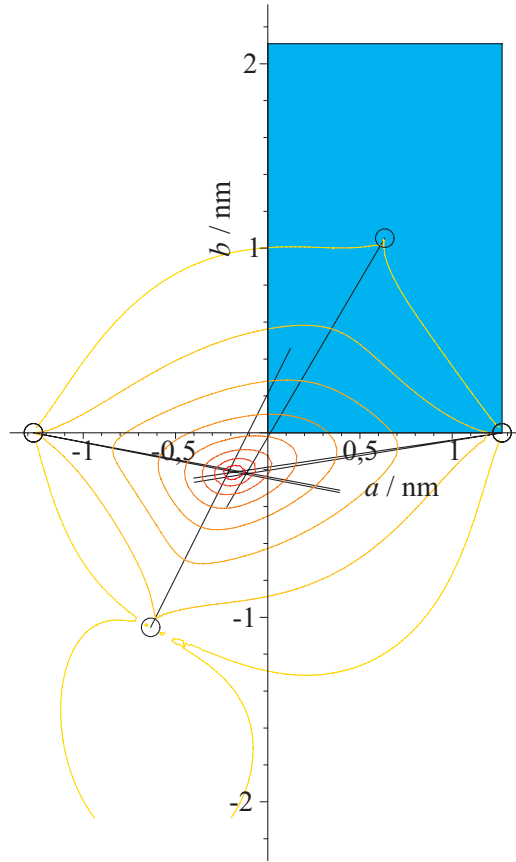


Abbildung 4.25: Analyse des Kristalliten aus Abbildung 4.23. **Zyan** eingezeichnet ist die *herringbone*-Einheitszelle. Die schwarzen Linien deuten die gemessenen Winkel auf den Flanken an; die Kreise markieren die Antragspunkte. Überlagert wurde dem Bild ein Konturplot der Fehlerfunktion χ^2 .

man immer Punkte der einen Lage mit denen der übernächsten verbindet. Der Versatz zwischen benachbarten Lagen ist daher nur halb so groß. Um dies zu berücksichtigen, wählt man daher einen Antragspunkt, der in der Mitte der Einheitszelle bzw. auf einem entsprechenden Zwischengitterplatz liegt.

Aufgrund der experimentellen Fehler – in der Größenordnung von $\pm 3^\circ$ bei Winkelmessungen und 5% bei Längenmessungen – schneiden sich die sechs Strahlen nicht exakt in einem Punkt. Es muss also der wahrscheinlichste Schnittpunkt bestimmt werden. Hierbei verwendet wurde das Verfahren der χ^2 -Minimierung. Für jede Flanke lässt sich ein Abweichungswinkel

$$\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_i(x, y) \quad (4.1)$$

$$i = I, II, \dots, VI$$

bestimmen. Hierbei ist α_i der aus den STM-Bildern bestimmte Versatzwinkel. Die Funktion $\alpha_i(x, y)$ gibt in Abhängigkeit des Punktes (x, y) den Winkel an, den die Strecke Antragspunkt $_i$ – (x, y) gegenüber der Seite a der Einheitszelle einschließt. Hiermit ergibt sich als zu minimierende Fehlerfunktion:

$$\chi^2 = \sum_i \Delta\alpha_i^2 \quad (4.2)$$

Der optimale Schnittpunkt ist nun durch das Minimum von χ^2 gegeben. Die Skizze 4.26 verdeutlicht die wesentlichen Parameter. Dem Diagramm 4.25 wurde ein Konturplot der Funktion χ^2 überlagert. Die Qualität des so ermittelten Schnittpunktes lässt sich ebenfalls mathematisch quantifizieren. Hierzu betrachtet man die Strecken Δx_i , die als Abstand zwischen dem Punkt (x, y) und dem Versatzstrahl gemessen werden. Der Fehler für (x, y) ergibt sich in Anlehnung an den statistischen Fehler zu:

$$\Delta(x, y) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2} \quad (4.3)$$

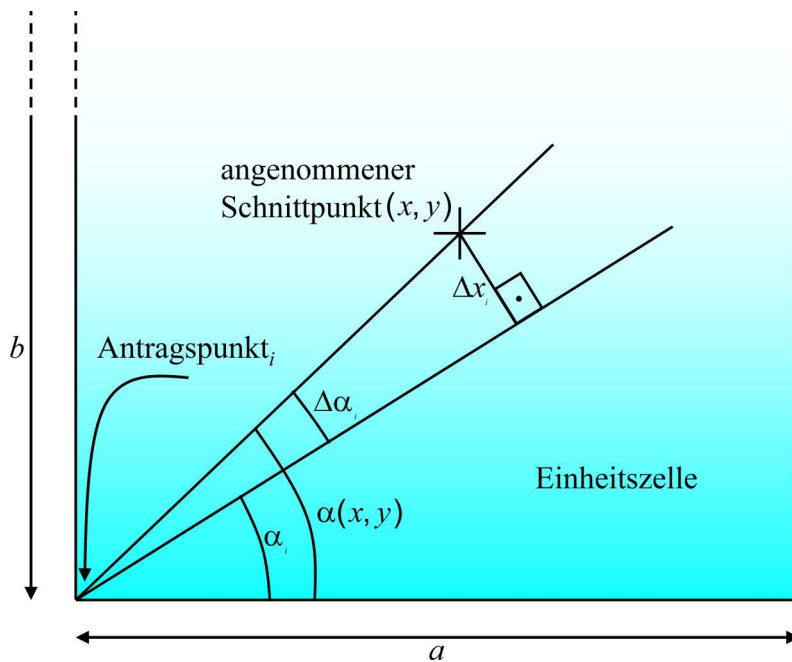


Abbildung 4.26: Parameter bei der Berechnung von χ^2 .

Die Tabelle 4.3 fasst die Ergebnisse für die PTCDA-Kristallite zusammen. Neben den neuen Messungen von PTCDA auf Cu(111) [86, 87] und

Au(111) [88] wurden auch Daten aus den Arbeiten von Meike Stöhr [28] und Markus Gabriel [26] bezüglich PTCDA auf Cu(110) [54, 85, 89] erneut ausgewertet.

Die Zusammenstellung veranschaulicht, dass es offensichtlich eine Vielzahl von Nanokristalliten gibt. Erstaunlicherweise zeigen zwei der sechs analysierten Kristallite fast überhaupt keine Verschiebung der Lagen zueinander. In beiden Fällen ist die Größe der ermittelten Einheitszelle im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich. Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass in beiden Fällen Cu(110) als Substrat verwendet wurde. Hieraus lässt sich allerdings kein genereller Trend ableiten. Ein dritter Kristallit, der auf Cu(110) aufgewachsen wurde, zeigt eine kleine, aber signifikante Verschiebung der Lagen zueinander. Auffallend ist hierbei, dass die Lagen sowohl parallel zur langen Seite der Einheitszelle um $\Delta b = 0,2$ nm und entlang der kurzen Seite um $\Delta a = 0,28$ nm verschoben sind. Damit passt dieser Kristallit – ebenso wie die aus den Zusammenstellungen 4.21 und 4.23 – nicht in das Klassifizierungsschema, das für makroskopische Festkörperkristalle aufgestellt wurde. Wie in Kapitel 3.2.1 ausgeführt, unterscheidet man eine α - und eine β -Modifikation der PTCDA-Kristalle. Die wesentliche Charakteristik der α -Phase ist, dass die (102)-Ebenen längs der langen Seite der *herringbone*-Einheitszelle gegeneinander versetzt angeordnet sind. Bei der β -Phase ist dieser Versatz entlang der Richtung der kurzen Seite. Einzig und allein der Kristall aus Abbildung 4.20 zeigt eine Verschiebung, die nur parallel zu einem Vektor des PTCDA-Musters ist. Der Versatz um $\Delta b = 0,26$ nm entspricht dem der α -Modifikation des PTCDA-Festkörpers.

Insgesamt scheint die Struktur der Kristallite kaum mit dem metallischen Substrat korreliert zu sein. Dies ist auch nicht verwunderlich, wenn man von einer oder zwei verspannten Lage auf dem Substrat ausgeht. Auf diesem *wetting layer* wachsen dann die Kristallite auf. Erstaunlich ist hier nur die Vielzahl der Kristallitmodifikationen. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Größe der Einheitszelle und der Versatz der Lagen zueinander gegenseitig bedingen. Anders ist nicht zu erklären, dass die Nanokristalle in sich so hoch geordnet sind. Insbesondere wurde kein Wechsel der Versetzung innerhalb eines Kristalliten beobachtet.

Thermisch induzierte Strukturveränderungen

Unbeantwortet blieb bisher die Frage, wie die Kristallite eigentlich entstehen. Aus den TDS-Messungen (siehe Kapitel 4.1.1) ließ sich ableiten, dass angebotene Menge PTCDA etwa vier Monolagen übersteigen muss, bis ein Peak der Kristallphase sichtbar wird. Allerdings ist die Bedeckung nicht der einzige Parameter. Die Abbildung 4.27 zeigt eine Reihe von STM-Bildern. Zu sehen

















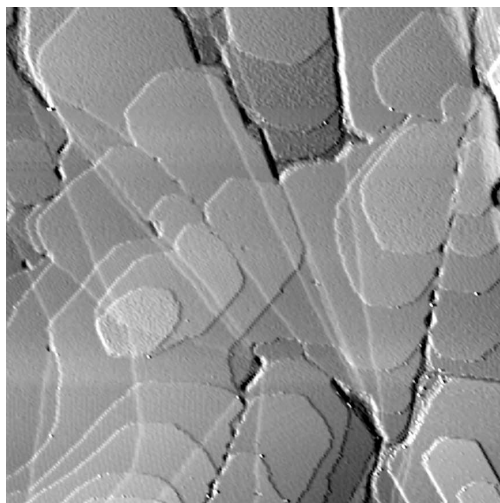
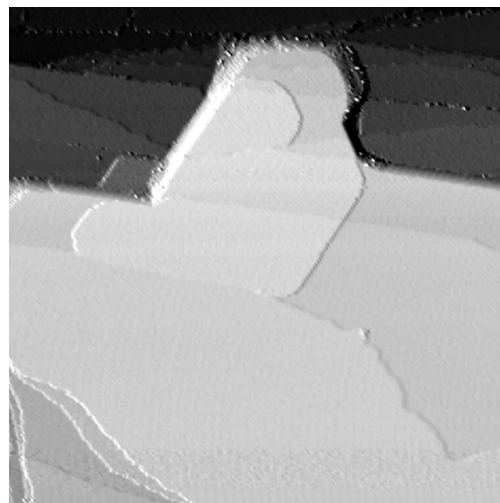
Substrat		Cu(110)			Cu(111)		Au(111)
Abbildung		[89]/4	[89]/5	[89]/6	4.20	4.21	4.23
a in nm		1,32 $\pm 0,08$	1,37 $\pm 0,08$	1,25 $\pm 0,08$	1,22 $\pm 0,08$	1,31 $\pm 0,08$	1,27 $\pm 0,08$
b in nm		2,13 $\pm 0,08$	2,29 $\pm 0,08$	1,95 $\pm 0,08$	2,09 $\pm 0,08$	2,01 $\pm 0,08$	2,11 $\pm 0,08$
a/b		1,61	1,66	1,56	1,71	1,53	1,66
Δa in nm		0,08 $\pm 0,05$	0,00 $\pm 0,05$	0,28 $\pm 0,05$	0,05 $\pm 0,05$	0,03 $\pm 0,05$	-0,18 $\pm 0,05$
Δb in nm		0,02 $\pm 0,05$	0,03 $\pm 0,05$	0,20 $\pm 0,05$	0,26 $\pm 0,05$	0,09 $\pm 0,05$	-0,21 $\pm 0,05$
$\angle(\text{I} - \text{II})$		125 °	122 °	123 °	120 °	124 °	121 °
$\angle(\text{II} - \text{III})$		112 °	116 °	114 °	–	111 °	120 °
$\angle(\text{III} - \text{IV})$		124 °	122 °	123 °	–	124 °	119 °
$\angle(\text{IV} - \text{V})$		122 °	124 °	123 °	–	124 °	121 °
$\angle(\text{V} - \text{VI})$		113 °	114 °	114 °	119 °	111 °	120 °
$\angle(\text{VI} - \text{I})$		124 °	120 °	123 °	120 °	124 °	121 °
Versatz I		58 °	58 °	74 °	–	57 °	60 °
Versatz II		1 °	2 °	11 °	12 °	4 °	9 °
Versatz III		1 °	1 °	11 °	–	–	8 °
Versatz IV		53 °	–	65 °	–	–	63 °
Versatz V		1 °	3 °	7 °	12 °	0 °	11 °
Versatz VI		2 °	1 °	7 °	11 °	–	11 °

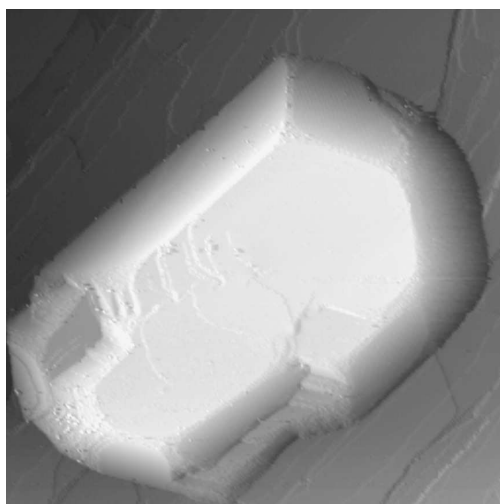
Tabelle 4.3: Kristallite auf verschiedenen Substraten. Die STM-Daten zu PT-CDA auf Cu(110) werden hier nicht gezeigt. Näheres hierzu findet sich in [89].



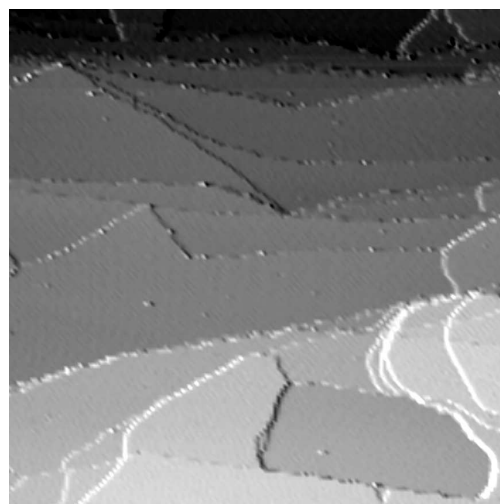
(a) 300 K: 500 nm \times 500 nm



(b) 450 K: 500 nm \times 500 nm



(c) 510 K: 660 nm \times 660 nm



(d) 520 K: 500 nm \times 500 nm

Abbildung 4.27: Cu(111)-Oberfläche mit ca. 10 Monolagen PTCDA. Die Probe wurde schrittweise (Reihenfolge (a) - (d)) geheizt.

ist eine Cu(111)-Probe, die mit ca. zehn Monolagen PTCDA bedeckt wurde. Das Wachstum der PTCDA-Kristallite lässt sich mit dem verwendeten Mikroskop, das nur bei Raumtemperatur arbeitet, leider nicht beobachten. Daher wurde die Probe mit 1 K/s auf verschiedene Endtemperaturen geheizt und wieder herunter gekühlt. Unter der Annahme, dass der Kühlprozess ist schnell genug, lassen sich so quasi Momentaufnahmen der Oberfläche bei der erhöhten Temperatur machen.

Betrachtet man die ungeheizte Probe (siehe 4.27(a)), findet man viele Terrassen, die über die Stufen des Kupfersubstrats gewachsen sind. Details hierzu zeigt die Abbildung 4.28. Trotz der mittleren Bedeckung mit zehn Monolagen PTCDA kann man die Kupferstufen deutlich identifizieren. Im Gegensatz zu den steilen Stufen des PTCDAs, die im Übrigen eine Höhe von $h_{PTCDA} = 0,32$ nm haben und damit dem Abstand der (102)-Ebenen des PTCDA-Festkörpers entsprechen, erscheinen die Kupferstufen relativ verschwommen. Sie haben eine erwartete Höhe von $h_{Kupfer} = 0,21$ nm. Das PTCDA hat diese Stufen quasi wie ein Teppich überdeckt. Daher spricht man hier auch von *carpet mode*.

Bereits ein moderates Heizen bis 450 K verändert die Struktur der Oberfläche stark. In Abbildung 4.27(b) ist zu sehen, dass die PTCDA-Inseln an Größe zu und in ihrer Anzahl abgenommen haben. Statt Terrassen dominieren nun Inseln die Oberfläche. Insbesondere sind die Ränder der Inseln facettiert, was bedeutet, dass der hohen Ordnung ein energetisches Optimum entspricht. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass das Heizen zu einer größeren Beweglichkeit der Moleküle geführt hat. Hierdurch verschmelzen wiederum einzelne Insel zu großen geordneten Bereichen. Die Höhe der Inseln, abzulesen an den Facetten, entspricht mit etwa zehn Monolagen immer noch ungefähr der angebotenen Bedeckung. Es hat also vor allem ein Molekültransport in lateraler und nicht in normaler Richtung zur Oberfläche⁶ stattgefunden.

Teilbild 4.27(c) zeigt nun einen PTCDA-Kristalliten. Der Kristallit hat eine Höhe von etwa 80 Monolagen. Seine Grundfläche hat eine Breite von 400 nm und eine Länge von 550 nm. Aufgrund der fehlenden Symmetrie bzw. der Versetzungen innerhalb der Seitenflächen kann davon ausgegangen werden, dass dieser Kristallit durch das Zusammenwachsen mindestens zweier kleiner Kristallite entstanden ist.

Das Bild beweist, dass die Temperatur von 510 K offensichtlich ausreicht, um auch die energetische Barriere für den Molekültransport in normaler Rich-

⁶Unter der lateralen Teilchenbewegung sei hier die Diffusion innerhalb einer Lage der Adsorbate gemeint. Entsprechend bezeichnet der Transport in normaler Richtung einen Austausch zwischen den Ebenen, z.B. über Stufenkanten oder Facetten hinweg.

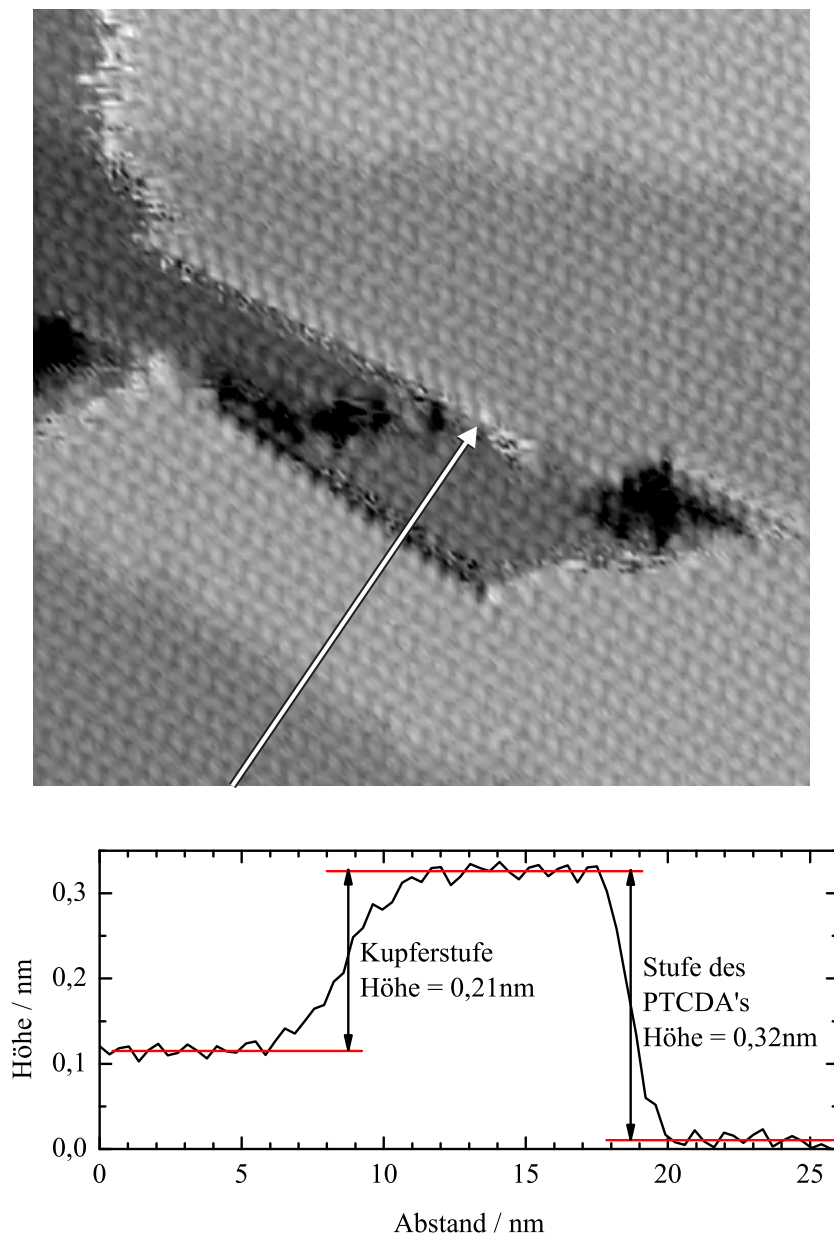


Abbildung 4.28: Nicht geheizte Cu(111)-Probe mit 10 Monolagen PTCDA. Das STM-Bild ist $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ groß. Der Pfeil markiert die Stelle des Profils. Die Spannung war $U_{Bias} = -2,1\text{ V}$, der Sollstrom $I_{Tunnel} = 3,2\text{ pA}$.

tung zu überwinden. Der Kristallit selbst war innerhalb des möglichen Rasterbereichs einmalig. In einem Bereich von $1200\text{ nm} \times 1200\text{ nm}$ ist kein weiterer Kristallit zu erwarten. Die Abschätzung beruht darauf, dass der Kristallit während seines Wachstums Moleküle aus seiner Umgebung eingebaut haben muss. Damit muss sein Volumen ungefähr dem der ursprünglichen Schichtdicke mal der Fläche, aus der Moleküle zu seinem Wachstum beigetragen haben, entsprechen. Nicht berücksichtigt wurde hier, dass die erste Lage und die zweite Lage stärker an das Substrat gebunden sind.

Zur Aufklärung des Wachstum kann auch folgendes Detail betragen: Die maximale Temperatur beim Heizen der Probe liegt im Fall von Abbildung 4.27(c) gerade über der Temperatur, bei der erstmals die Desorption von PTCDA aus der Multilage beobachtet wird (vergleiche hierzu Abb. 4.1) am Anfang des Kapitels. Die Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche kann also als sehr hoch angenommen werden.

Für Temperaturen über 520 K wurden keine Kristallite mehr gefunden. Eine typische Topografie nach diesem Heizschritt zeigt die Figur 4.27(d). Für diese und höhere Temperaturen konnten weder Inseln mit facettierten Rändern noch Nanokristalle nachgewiesen werden. Ein Grund hierfür ist, dass bei diesem mittlerweile neunten Heizzyklus bereits ein großer Teil des PTCDAs desorbiert sein könnte. Andererseits führt das Heizen ja gerade zur Formierung der Kristallite. In diesem Fall ist es wegen der Größe der Kristalle nicht unwahrscheinlich, dass mit dem STM gerade nur ein Bereich abgebildet wird, der neben oder genau auf einem Kristalliten liegt. Eindeutig ließe sich diese Frage nach der Existenz der Kristallite nur beantworten, wenn es gelungen wäre, eine der sechs Seitenflächen der Kristalle abzubilden. Aufgrund ihrer molekularen Struktur wären sie nämlich eindeutig von der obersten Lage eines Kristall bzw. einer geschlossenen Lage PTCDA zu unterscheiden gewesen.

4.1.4 TDS-Experimente

Die vorhergehenden Ausführungen in den Abschnitt 4.1.2 haben gezeigt, dass es eine von der Schichtdicke abhängige Wechselwirkung der verschiedenen PTCDA-Schichten gibt. Außerdem lieferten Messungen an Proben, die bei verschiedenen Temperaturen angelassen wurden, signifikante Unterschiede in der Oberflächenstruktur. Um die Energetik beim Wachstum der PTCDA-Schichten besser zu verstehen, wurden daher die bereits zuvor zur Kalibrierung der Aufdampfrate (siehe Kapitel 4.1.1) herangezogenen Thermischen Desorptionsspektren einer weiteren Analyse unterzogen. Dabei ist die Analyse des dritten, der Kristallitphase zugeschriebenen Desorptionspeaks ein zentraler Punkt.

Auswahl des Auswertungsverfahrens

Das Thermo-Desorptionsexperiment kann Aussagen über die Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses E_{Des} und den Frequenzfaktor ν_m machen. Prinzipiell ist dazu die im Abschnitt 4.1.1 beschriebene Kurven-Anpassung geeignet. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist allerdings nicht sehr hoch, da die anzupassenden Parameter, Aktivierungsenergie E_{Des} und Frequenzfaktor ν_m , eine starke Abhängigkeit voneinander zeigen. Dies belegen auch die simulierten Spektren aus Abbildung 4.29. Ausgehend von einem Desorptionsspektrum nullter Ordnung, einer Aktivierungsenergie $E_{Des} = 2,20$ eV und eines Frequenzfaktors von $\nu_m = 9 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ wurde der Frequenzfaktor um jeweils eine Größenordnung nach unten und oben variiert. Danach wurde die Desorptionsenergie E_{Des} so angepasst, dass die quadratische Abweichung χ^2 minimiert wurde. Durch eine Veränderung von E_{Des} um $\pm 0,11$ eV kann eine fast identische Kurve erzeugt werden, die sich nur minimal in der Krümmung auf der ansteigenden Seite von der ursprünglichen unterscheidet. Eine Anpassung der simulierten Kurven an die gemessenen Spektren liefert also qualitativ den richtigen Verlauf der Spektren. Damit lassen sich also grundsätzlich die Signale separieren und so die Flächen unter den einzelnen Kurven bestimmen. Eine quantitative Bestimmung der Desorptionsparameter ist dagegen nicht sinnvoll möglich - vor allem auch weil die Messdaten selbst verrauscht sind, um eine exakte Anpassung zu erlauben.

Das schlechte Signal-Rauschverhältnis verbietet außerdem eine ganze Reihe anderer Auswertungsalgorithmen. Die im Kapitel 4.1.1 bereits erwähnte Methode von Habenschaden und Küppers lässt sich daher auch nur begrenzt auf die gemessenen Spektren anwenden. Andere Methoden analysieren die Position des Peakmaximums (Redhead [20]) oder die Peakform (Chan-Aris-Weinberg [90]). Diese Methoden versagen allerdings, wenn es sich um komplexe Spektren handelt, bei denen sich mehrere Desorptionsprozesse im Spektrum überlagern. Auch die Methode der „complete analysis“ [91] lässt sich nicht anwenden, da die Spektren hierfür zu sehr verrauscht sind.

Verfahren von Nieskens *et al.*

Die Auswertung, die hier benutzt werden soll, lehnt sich an das Verfahren an, das Nieskens, van Bavel und Niemantsvedriet [92] vorgeschlagen haben. Dabei gehen sie ebenfalls von der Polanyi-Wigner-Gleichung aus. Die Aktivierungsenergie für die Desorption E_{Des} ist hier aber explizit von der Bedeckung N abhängig.

$$\frac{dN}{dt} = -\nu_m N^m \exp\left(-\frac{E_{Des,N}}{k_b T}\right) \quad (4.4)$$

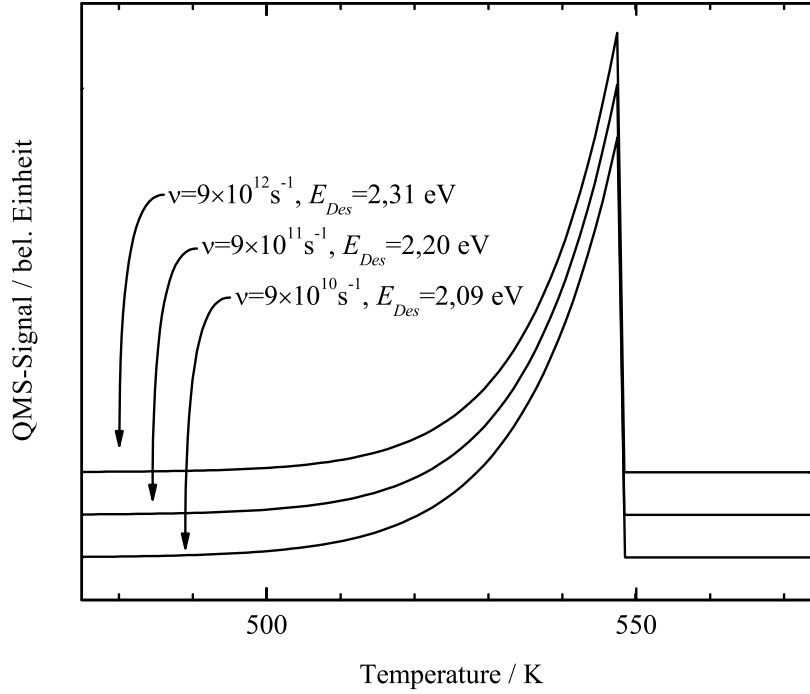


Abbildung 4.29: Für die Simulation der Spektren wurde eine Desorptionsordnung von $m = 0$, eine feste Bedeckung $N(0)$ und eine unendliche Pumpleistung ($\tau = 0$ s) angenommen. Bei vorgegebenem Frequenzfaktor ν_m wurde E_{Des} optimiert, um die – jeweils um einen Offset versetzten – Kurven an die mittlere Kurve anzugleichen.

Dies kann nach $E_{Des,N}$ umgestellt werden:

$$E_{Des,N} = k_b T \cdot \ln \left(-\frac{dN}{dt} \right) - k_b T \cdot \ln (\nu_m N^m) \quad (4.5)$$

Die rechte Seite von Gleichung (4.5) lässt sich leicht aus den Messdaten berechnen. Hierzu wird zuerst das gesamte Spektrum aufaddiert, um so die Molekül-Menge zu bestimmen, die insgesamt für die Desorption zur Verfügung steht. Die nicht desorbierenden Moleküle spielen hier keine Rolle, da sie dem Substrat zugeordnet werden können. Die lineare Beziehung $T = T_0 + \beta t$ vorausgesetzt, ergibt die Differenz

$$N(T) = \int_{t(300\text{ K})}^{t(800\text{ K})} \frac{dN}{dt} dt - \int_{t(300\text{ K})}^{t(T)} \frac{dN}{dt} dt \quad (4.6)$$

die temperaturabhängige Bedeckung $N(T)$ in der Einheit AK.

Aus der Auftragung E_{Des} gegen N bei Variation der Desorptionsordnung lässt sich diese bestimmen. Es wurde dann die richtige Desorptionsordnung gewählt, wenn der Plot in dem entsprechenden Bereich eine Gerade ergibt. Die Abbildung 4.30 zeigt an einem konkreten Spektrum die Auftragung der Aktivierungsenergie E_{Des} als Funktion der Temperatur T .

Ein Problem bleibt die Bestimmung von ν_m . Ähnlich wie in Abbildung 4.29 gezeigt, kommen die Autoren von Referenz [92] zu dem Schluss, dass eine Variation des Frequenzfaktors um eine Größenordnung eine Änderung der Aktivierungsenergie von 7,5 % zur Folge hat. In diesem Fall bedeutet dies aber, dass eine geringe Variation von ν_m mit der Bedeckung nur eine geringe Verfälschung von E_{Des} hat. Um diesen Fehler zu minimieren, schlagen Niesgens *et al.* eine unabhängige Bestimmung des bedeckungsabhängigen Frequenzfaktors mittels der Dichtefunktionaltheorie⁷ vor.

Dieser Weg kann hier wegen der Komplexität der verwendeten Moleküle und des damit verbundenen Rechenaufwands nicht gegangen werden. Die Simulation der Thermo-Desorptionsspektren hat diesbezüglich auch keine signifikante Abhängigkeit sowohl der Aktivierungsenergie E_{Des} als auch des Frequenzfaktors ν_m von der Bedeckung N gezeigt. Ausgewertet wird zudem eine Kurvenschar, die mehreren Lagen und damit quasi einem Festkörper entspricht. ν_m darf also für hohe Bedeckungen als konstant angenommen werden.

In einem zweistufigen Verfahren wird erst der Frequenzfaktor bestimmt. Der über alle Spektren gemittelte Wert wird dann zur Bestimmung der Aktivierungsenergie benutzt. Im Einzelnen müssen folgende Schritte ausgeführt werden:

- Annahme der Desorptionsordnung $m = 0$ und eines Frequenzfaktors $\nu_0 = 1 \text{ s}^{-1}$. Hiermit fällt der zweite Summand in Gleichung (4.5) weg und die Gleichung vereinfacht sich zu: $E_{Des}|_{\nu_0=1 \text{ s}^{-1}, m=0} = k_b T \cdot \ln \left(-\frac{dN}{dt} \right)$
- Die Auftragung der so berechneten Aktivierungsenergie gegen die Temperatur ergibt für den relevanten Bereich der Multilage eine Gerade mit der Steigung S . Dies bestätigt, dass die Desorptionsordnung $m = 0$ vorliegt.
- Aus Steigung S wird für jedes Spektrum ein optimierter Frequenzfaktor $\nu_0 = \exp\left(\frac{S}{k_b}\right)$ der Multilage bestimmt, so dass E_{Des} für den Bereich der Multilage konstant ist.

⁷Die englisch Bezeichnung lautet *density functional theory*, was mit DFT abgekürzt wird.

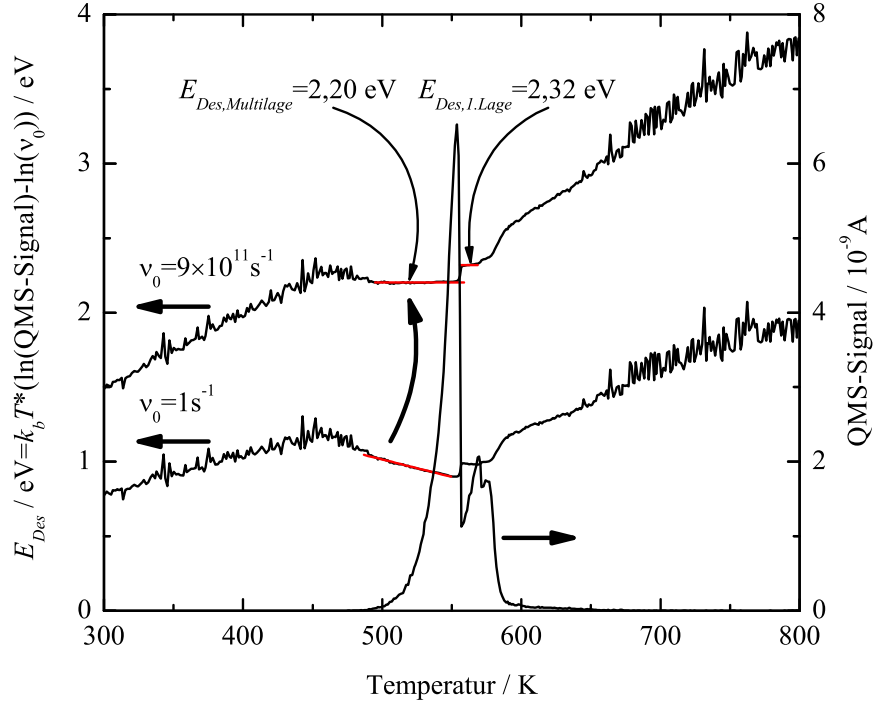


Abbildung 4.30: Das ursprüngliche Spektrum (rechte Achse) wird mit $\nu_0 = 1\text{s}^{-1}$ transformiert (linke Achse, untere Kurve). Aus der Steigung des Graphen lässt sich der Frequenzfaktor ν_0 bestimmen. Dieser liefert die obere Kurve (linke Achse) und damit als Fit hieran die Aktivierungsenergie E_{Des} .

- Die Mittelung über alle Spektren ergibt einen optimierten Frequenzfaktor von $\bar{\nu}_0 = 9,0 \pm 3,6 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$.
- Mit $\bar{\nu}_0$ werden die Graphen E_{Des} als Funktion von N gezeichnet.
- Unter der Annahme, dass der Frequenzfaktor für die Multilage und die erste desorbierende Lage gleich ist, ergeben sich die entsprechenden Aktivierungsenergien aus der Mittelung der jeweiligen Bereiche im Graphen.

Das Diagramm 4.30 zeigt einige Teilschritte der Auswertung. Bereits hier lässt sich die Aktivierungsenergie sehr gut bestimmen. Die eigentliche Auftragung der Aktivierungsenergie gegen die Bedeckung zeigt das Diagramm 4.31. Markiert sind hier auch die Datenpunkte der jeweiligen Peakmaxima. Der

Graph ist (ausgehend von hohen Bedeckungen) bis zur vollständigen Desorption der Multilage konstant. Der Bereich, der der ersten desorbierenden Lage (sättigendes Signal) entspricht, ist ebenfalls in weiten Teilen durch eine konstante Aktivierungsenergie gegeben. Allerdings findet im Bereich niedriger totaler Bedeckung ein fließender Übergang zu dem Peak statt, der möglicherweise der Kristallphase zugeordnet werden muss. Bei der Auswertung wurde daher vor allem der Bereich direkt an der Stufe (zur Multilage) ausgewertet.

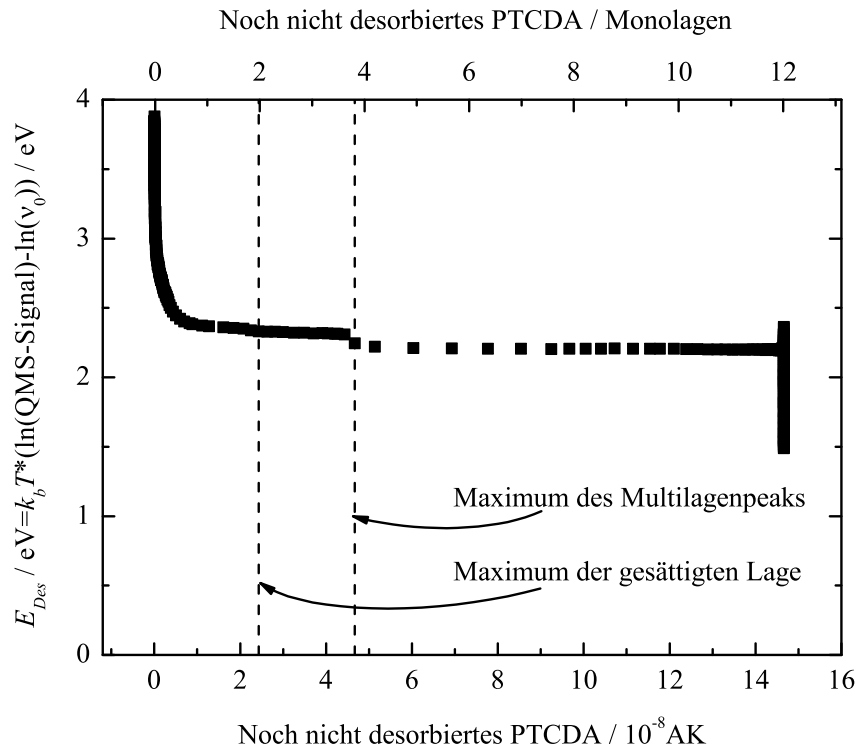


Abbildung 4.31: Aktivierungsenergie E_{Des} als Funktion der Bedeckung für das Spektrum aus Abbildung 4.30. Die untere Skala gibt die Bedeckung gemäß dem TDS-Integral (Gleichung (4.6)) an. Die obere Skala ist in Monolagen umgerechnet.

Zuverlässigkeit des Verfahrens

Die Zuverlässigkeit des Verfahrens wurde auch bezüglich einer ungenügenden Pumpleistung bzw. eines Signal-Offsets getestet. Gemäß Kapitel 2.2.2 beschreibt die charakteristische Pumpzeit τ die Fähigkeit des Vakuumsystems, einen zusätzlichen Teilcheneintrag, wie er durch die Desorption auftritt, abzupumpen. Hierzu wurden Spektren, wie in Abbildung 4.32 dargestellt, mit unterschiedlicher Pumpleistung simuliert. Auf den ersten Blick ist offensichtlich, dass eine größere Pumpzeit in einem erhöhten Signal resultiert. Eine Normierung der Kurven mit ihrem Maximum zeigt, dass die ansteigende Flanke kaum von der Pumpzeit τ beeinflusst wird. Die Kurven scheinen vielmehr nur zu skalieren. Dies drückt sich in einer starken Abhängigkeit des Frequenzfaktors ν_m von der Pumpzeit τ aus, was das Diagramm 4.33 verdeutlicht. Die hier dargestellten Werte für den Frequenzfaktor wurden gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergeleitet. Der Graph zeigt eine Variation der Pumpzeit um vier Größenordnungen. Die Änderung des Frequenzfaktors liegt in diesem Intervall bei drei Größenordnungen.

Trotz dieser Variation der ν_m -Werte ergibt das vorgestellte Verfahren sehr gute Werte für die Aktivierungsenergie E_{Des} . Der Graph 4.34 zeigt die aus Abbildung 4.32 ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie. Sowohl das vorgestellte Verfahren nach Niesgens *et al.* als auch die Arrhenius-Auftragung der Spektren liefern übereinstimmende Werte. Beide weichen für die ungünstigste Pumpzeit $\tau = \infty$ gerade einmal um 3% vom vorgegebenen Wert der Aktivierungsenergie ab. Aus den abfallenden Flanken der Thermo-Desorptionsspektren bzw. durch den Abfall des Signals bei Abstellen der Teilchen-Quelle (Shutter des Molekülofens wurde geschlossen) kann die Pumpzeit mit maximal $\tau \leq 0,5$ s abgeschätzt werden. Für typische Werte von $E_{Des} = 2,2$ eV für die Desorptionsenergie und $\nu = 9 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ für den Frequenzfaktor ergeben sich folgende Fehler: $\Delta E_{Des} = +0,05$ eV bzw. $\Delta \nu_m = +5 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$. In beiden Fällen werden die Werte nach oben korrigiert. Während der Einfluss auf die Aktivierungsenergie vernachlässigt werden kann, wird der Frequenzfaktor um einen Faktor 50 nach oben verschoben.

Dem vorgestellten Verfahren liegt wie dem Arrhenius-Plot eine Logarithmierung der Messdaten zu Grunde. Daher kann bereits ein kleiner Offset bei den Absolutwerten des Partialdrucks zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Dies zeigt auch das Diagramm 4.35. Der Unterschied zwischen den beiden Datensätzen, mit fixem bzw. variablem ν_m , macht deutlich, dass sich ein konstantes Hintergrundsignal, das sich zu dem gemessenen Spektrum addiert, vor allem über den Frequenzfaktor auf den Wert für die Desorptionsenergie auswirkt. Aus den Thermo-Desorptionsspektren ergibt sich ein Offset von $1,1 \times 10^{-11} \text{A}$. Bei bekanntem ν_m ergäbe sich ein um 0,001 eV zu kleiner

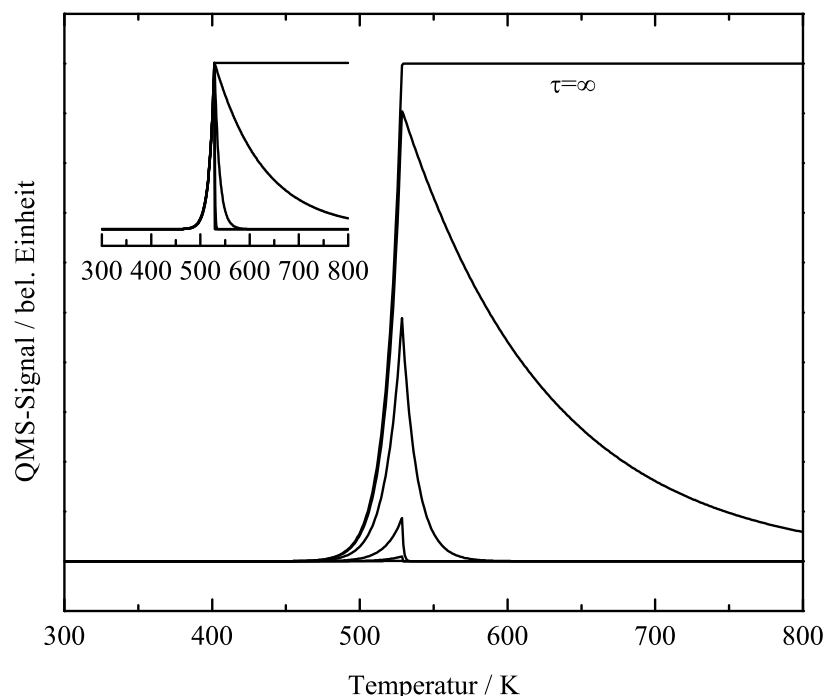


Abbildung 4.32: Die Thermo-Desorptionsspektren wurden für die Pumpzeiten $\tau = 0 \text{ s}, 0,1 \text{ s}, 1 \text{ s}, 10 \text{ s}, 100 \text{ s}$ und ∞ simuliert. Die Kurven ergeben sich aus der numerischen Integration der Polanyi-Wigner-Gleichung für $E_{Des} = 2,2 \text{ eV}$, $\nu_0 = 9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und einer Bedeckung von einer Monolage. Der kleine Graph stellt die Kurven normiert auf ihr Maximum dar.

Wert für die Desorptionsenergie. Da aber der Präexponentialfaktor ebenfalls aus den Spektren bestimmt wird, ist der so ermittelte Wert um $0,06 \text{ eV}$ zu klein.

Abgrenzung zum Arrhenius-Verfahren

Das hier vorgestellte Verfahren ähnelt sehr dem Arrhenius-Plot - einen grundlegend neuen Ansatz bietet es nicht. Es wurde in den vorherigen Abschnitten auch des Öfteren mit diesem bezüglich seiner Zuverlässigkeit verglichen. Wenn die Spektren nicht verrauscht sind, lieferten beide Auftragungen auch gleichwertige Ergebnisse. Der Vorteil zeigt sich erst, wenn man verrauschte Signale auszuwerten hat. Bei der Arrhenius-Auftragung gehen die Werte am Anfang der Anstiegsflanke mit einem hohen Gewicht in die Auswertung ein.

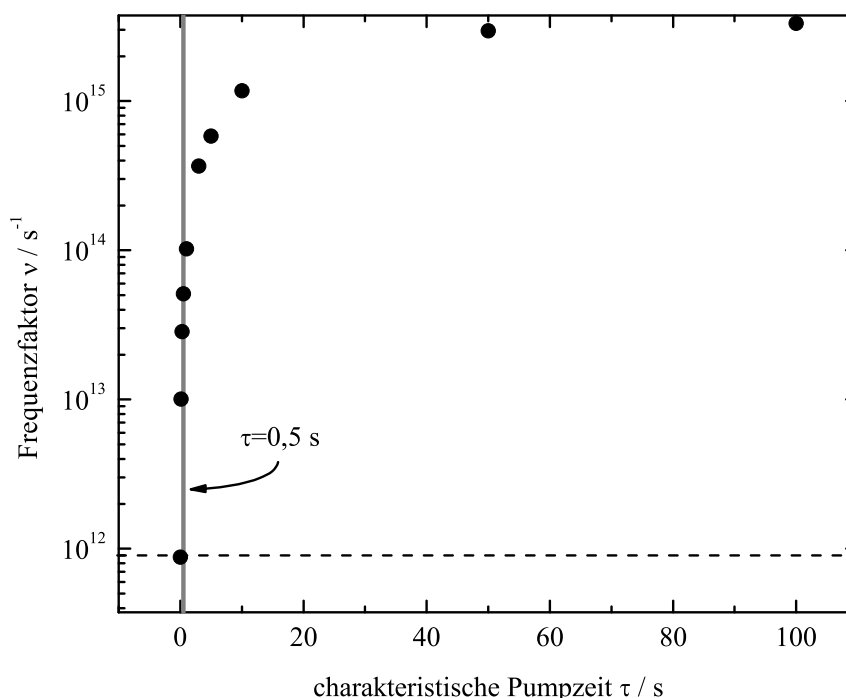


Abbildung 4.33: Die Abhängigkeit des ermittelten Frequenzfaktors von der Pumpzeit. Die Spektren wurden mit einem Präexponentialfaktor von $\nu_0 = 9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) erstellt. Die hellgraue Linie deutet eine obere Abschätzung der experimentellen Pumpzeit an.

Das hier vorgestellte Verfahren legt dagegen mehr Gewicht auf die Werte weit oberhalb des Rauschlimits.

Interpretation der Spektren

Die Auswertung lieferte für das Signal der Multilage und der ersten desorbierenden Lage eine Desorptionsordnung von $m = 0$. Damit lässt sich das oben beschriebene Verfahren zur Bestimmung von ν_0 und E_{Des} für diese Spektren anwenden.

Die Annahme der Desorptionsordnung $m = 0$ erscheint auch in Hinblick auf verschiedene Referenzen in der Literatur als sinnvoll. So haben Experimente in der Arbeitsgruppe von Professor E. Umbach übereinstimmend für die Multilagen-Desorption von NTCDA⁸ von der Ag(100)- und der Ag(111)-

⁸NTCDA ist quasi der „kleine Bruder“ des PTCDAs. Die chemische Bezeichnung lau-

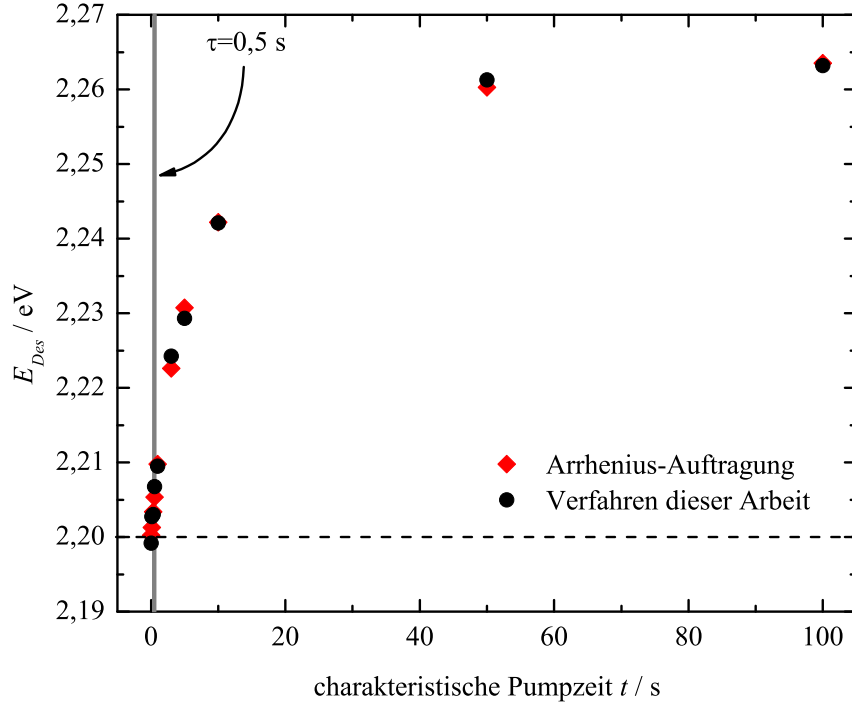


Abbildung 4.34: Abhängigkeit der aus 4.32 bestimmten Aktivierungsenergie von der Pumpzeit. Der für die Spektren vorgegebene Wert lag bei $E_{Des} = 2,2\text{eV}$ (gestrichelte Linie). Die hellgraue Linie deutet eine obere Abschätzung der experimentellen Pumpzeit an.

Oberfläche [93, 94] gezeigt, dass sich diese durch eine Desorption nullter Ordnung beschreiben lassen. Aufgrund der attraktiven Wechselwirkung der NTCDA-Moleküle innerhalb der ersten Monolage gehen N. Karl und Ch. Günther [95] von einer etwas höheren Desorptionsordnung aus. Wie in Kapitel 2.2.2 erläutert wurde, kann eine Desorption gebrochener Ordnung darauf zurückzuführen sein, dass die Desorption vor allem von Stufenkanten oder Kinken erfolgt. Karl und Günther passten das Desorptionsspektrum einer Monolage NTCDA auf HOPG⁹ mit $m = 0,1$ an. Für nicht substituierte Kohlenwasserstoffe (Koronen, Tribenzokoronen, ...) finden die Autoren wegen der fehlenden attraktiven Wechselwirkung der Dianhydrid-Gruppen eine

tet *naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride*. Hier wurde das Perylen-Gerüst durch einen kleineren Naphthalen-Kern ausgetauscht.

⁹hoch geordnetes Graphit

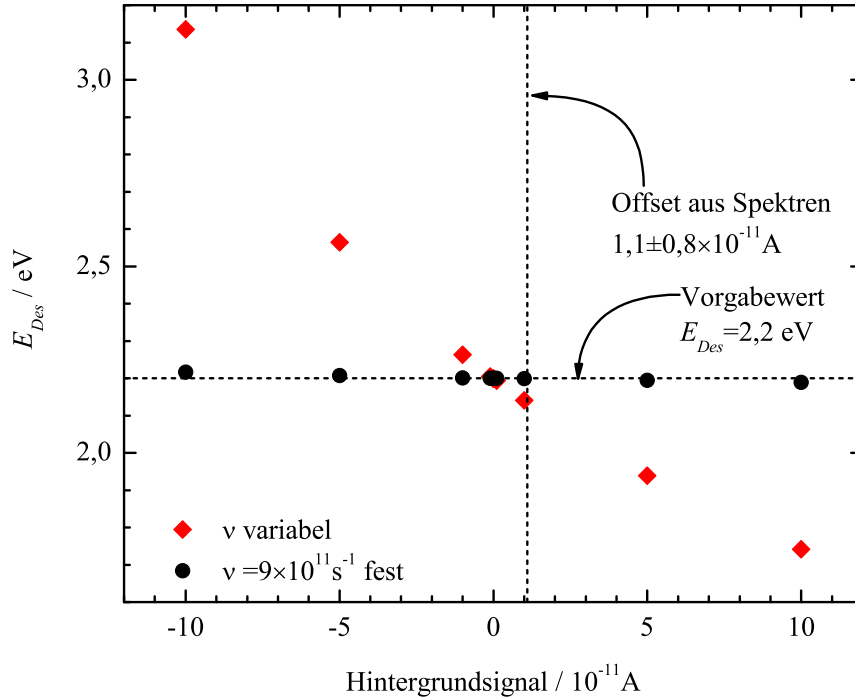


Abbildung 4.35: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_{Des} von einem konstantem Hintergrund-Signal. Die eine Datenreihe (●) wurde mit einem ν_m berechnet, das für alle Offset-Werte gleich angenommen wurde. Für die zweite Datenreihe (◆) wurde der Frequenzfaktor für jeden Punkt aus dem Spektrum bestimmt.

Desorption erster Ordnung.

Sowohl der Kurvenverlauf der Multilage als auch der der gesättigten Lage wurden mit einem optimierten Frequenzfaktor von $\nu = 9,0 \pm 3,6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ausgewertet. Dabei ergibt sich für die Multilage eine Aktivierungsenergie der Desorption von $E_{Des} = 2,20 \pm 0,01$ eV. Der Wert für die offensichtlich geschlossene Lage liegt bei $E_{Des} = 2,35 \pm 0,01$ eV. Die angegebenen Fehler geben den aufgerundeten statistische Fehler wieder. Insgesamt zeigt der sehr kleine statistische Fehler, dass das vorgestellte Verfahren eine hohe Reproduzierbarkeit aufweist. Der systematische Fehler liegt allerdings um einiges höher und soll hier für die Multilage abgeschätzt werden: Der Fehler, der sich aus der Bestimmung des Frequenzfaktors ergibt, ist $\pm 0,02$ eV. Weiterhin ist die Temperaturmessung nur auf 5% genau. Daraus folgt ein systematischer Fehler von $\pm 0,08$ eV für die Aktivierungsenergie. Aus der Zusammenfassung

aller systematischen Fehler folgt, dass ΔE_{Des} in der Größenordnung $\pm 0,2$ eV liegt.

Andere Oberflächen

Parallel zu den hier geschilderten Experimenten mit der gesputterten und ausgeheilten Cu(111)-Oberfläche wurden auch Spektren aufgenommen, nachdem der Einkristall nur durch Sputtern gereinigt wurde. Ein thermisches Ausheilen der Oberfläche fand nicht statt. Eine solche Oberfläche dürfte stark facettiert oder gar als amorph zu bezeichnen sein. Es wird hier deutlich, dass das Spektrum der geschlossenen Lage nicht mehr nullter Reaktionsordnung (siehe Diagramm 4.36) ist. Ansonsten ähnelt das Verhalten sehr den Ergebnissen auf der ausgeheilten Oberfläche. Um die Zahlenwerte besser einordnen zu können, wurde weitere Messungen mit einem Cu(100)-Einkristall (siehe Spektrum 4.37) durchgeführt.

Tabelle 4.4 fasst die Ergebnisse der TDS-Messungen für die gesättigte Lage und die Multilage zusammen. Es ist ersichtlich, dass die Ergebnisse innerhalb dieser Arbeit konsistent sind. Aufgeführt sind auch einige Ergebnisse aus der Literatur. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit wurde hier meist das *leading edge*-Verfahren von Habenschaden und Küppers [78] verwendet. In der Arbeit von Hatice Karacuban [88] wurden teilweise dieselben Daten wie in der vorliegenden Arbeit ausgewertet. Die Interpretation der Spektren erfolgte hierbei allerdings in der Arrhenius-Auftragung, die systematisch niedrigere Werte für die Aktivierungsenergie liefert. Dies liegt an dem schlechten Signal-Rauschverhältnis gerade im Bereich der beginnenden Anstiegsflanke. In der Arrhenius-Auftragung macht sich dann die Nichtlinearität des Logarithmus negativ bemerkbar, so dass gerade die zu niedrigen Werte überbetont werden. Konsequenterweise ist die Streuung der mit diesem Verfahren ermittelten Werte deutlich größer. Innerhalb der Fehlergrenzen gibt es allerdings eine Übereinstimmung.

Signifikante Abweichungen gibt es dagegen zu der Arbeit von Schuerlein und Armstrong [47, 96]. Die Abbildung 4.38 zeigt die Spektren aus diesen Arbeiten. Leider werden hier keine genauen Angaben zu der Auswertung gemacht. Den Original-Daten von Schuerlein und Armstrong wurde in diesem Diagramm ein simuliertes Thermo-Desorptionsspektrum überlagert. In Anlehnung an Tabelle 4.4 wurde ein Frequenzfaktor von $\nu = 9 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ in die Simulation eingesetzt. Die Desorptionsenergie der ersten desorbierenden Lage ist – wie aus Spektrum 4.37 abgeleitet – $E_{Des} = 2,31$ eV. Für die Multilage wurde ein Wert von $E_{Des} = 2,22$ eV angenommen. Hierzu gab es allerdings keine eigenen Referenzmessungen. Der Wert orientiert sich vielmehr an den Messungen auf dem ausgeheilten bzw. dem gesputterten Cu(111). Fazit an

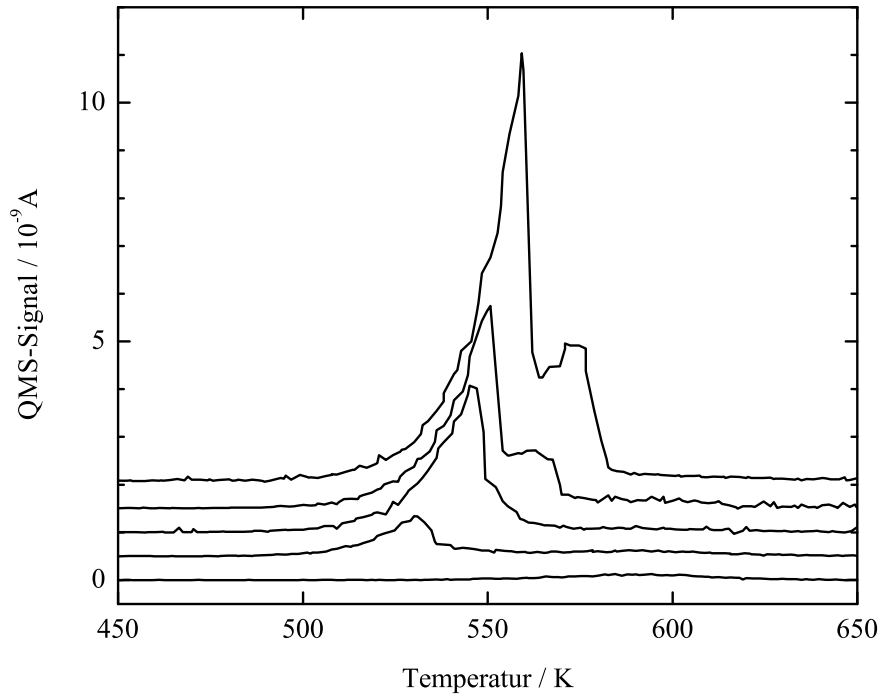


Abbildung 4.36: Thermo-Desorptionsspektren des Systems PTCDA auf einer gesputterten Cu(111)-Oberfläche. Die Spektren sind aus Gründen der besseren Sichtbarkeit um jeweils $0,5 \times 10^{-9} \text{ A}$ verschoben. Die Bedeckungen entsprechen 2,2 ML, 3,7 ML, 6,5 ML, 9,6 ML und 14,6 ML.

dieser Stelle ist, dass sich die von Schuerlein *et al.* gemessenen Spektren mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten interpretieren lassen. Unterschiedliche Präexponentialfaktoren könnten der Grund für die abweichende Interpretation der Spektren bezüglich der Aktivierungsenergie sein.

Der Wert PTCDA auf PTCDA ergibt sich aus Rechnungen die Forrest und Zhang [97] durchgeführt haben. Dabei haben sie die van der Waals-Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen PTCDA-Molekülen als Funktion des Abstandes berechnet. Elektrostatische Kräfte aufgrund der Partialladungen des Moleküls gingen hier nicht ein. Dieser Wert kann also nur eine ungenaue, untere Abschätzung für die Desorptionsenergie der Multilage sein. Tatsächlich ist sie mit 1,24 eV tatsächlich der kleinste Wert in dieser Zusammenstellung.

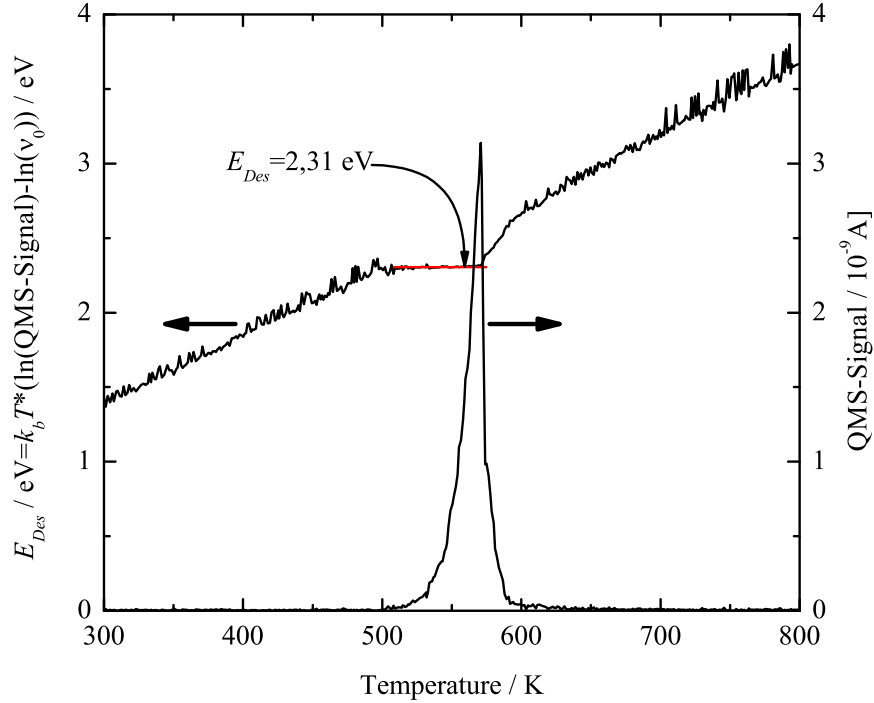


Abbildung 4.37: Thermo-Desorptionsspektrum des Systems PTCDA auf Cu(100). Die Aktivierungsenergie E_{Des} wurde mit $\nu_0 = 9 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ und $m = 0$ bestimmt. Zu sehen ist hier das Spektrum der ersten desorbierende Lage.

Interpretation des Kristallitpeaks

Werden mehr als vier Monolagen PTCDA der Cu(111)-Oberfläche angeboten, tritt in den Thermo-Desorptionsspektren ein weiterer Peak auf. Dieser liegt bei höheren Temperaturen und entspricht so auf dem ersten Blick einer höheren Aktivierungsenergie. Seine Lage innerhalb des Spektrums ist aber nicht genau definiert. In der Messreihe, die in Abbildung 4.1 zu sehen ist, fällt sein Maximum fast mit dem Maximum des Peaks der ersten desorbierenden Lage zusammen. In einer zweiten Versuchsreihe, aus der ein Spektrum in Abbildung 4.3 dargestellt ist, sind die beiden Peaks deutlich getrennt und erlauben so überhaupt erst eine sinnvolle Kurven-Anpassung.

Um einen systematischen Fehler (z.B. eine Desorption vom Manipulator) auszuschließen, wurde das Experiment auch in einem zweiten UHV-System

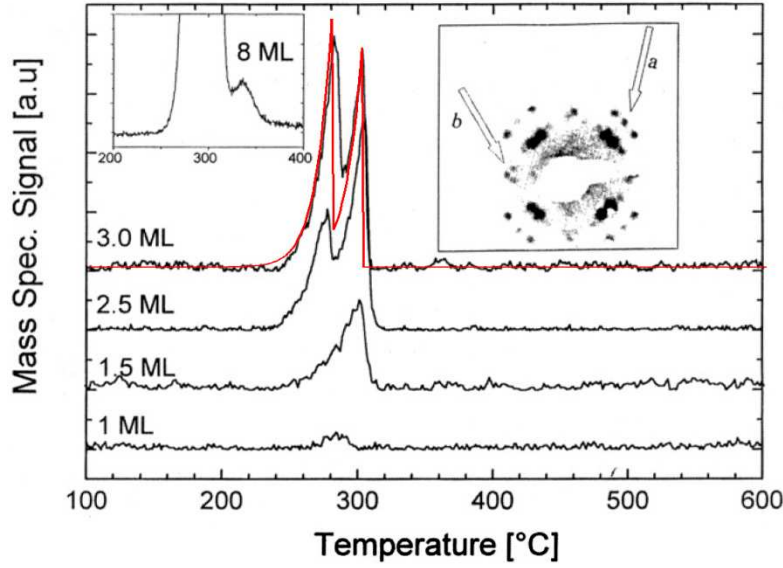


Abbildung 4.38: Thermo-Desorptionsspektren von PTCDA auf Cu(100) aus [96]. Das Diagramm wurde um ein simuliertes Spektrum (rot) ergänzt. Der Simulation beider Spektren liegt ein Desorptionsprozess nullter Ordnung und ein Präexponentialfaktor von $\nu = 9 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ zugrunde. Die Aktivierungsenergie für die Desorption der Multilage ist $E_{Des} = 2,22 \text{ eV}$, die der ersten desorbierende Lage $E_{Des} = 2,31 \text{ eV}$. Beide Teilspektren entsprechen jeweils einer Monolage.

	gesättigte Lage			Multilage		
	E_{Des}	ν_m	m	E_{Des}	ν_m	m
Cu(111)	$2,35 \pm 0,20$	$9,0 \pm 3,6$	0	$2,20 \pm 0,20$	$9,0 \pm 3,6$	0
Cu(111) [88]	$2,16 \pm 0,26$			$1,97 \pm 0,12$		
Cu amorph				$2,21 \pm 0,20$	$9,0 \pm 3,6$	0
Cu(100)	$2,31 \pm 0,20$	$9,0 \pm 3,6$	0			
Cu(100) [47]	1,54			1,48		
PTCDA [97]				1,24		
Einheit	eV	10^{11}s^{-1}		eV	10^{11}s^{-1}	

Tabelle 4.4: Vergleich der Multilage mit der gesättigten Lage. Die Tabelle stellt die Ergebnisse, die sich aus der Analyse der Experimente auf verschiedenen Kupferoberflächen in dieser Arbeit ergeben haben, denen aus der Literatur gegenüber.

mit einem anderen Kupfereinkristall wiederholt. Auch hier wurde ein dritter Peak gefunden, der allerdings dem Peak der Multilage überlagert ist.

Eine weitere Fehlerquelle wären Moleküle, die auf der Trägerplatte für den Einkristall adsorbiert sind. Daher wurde nur ein kleiner Bereich der Probe mittels einer Blende (siehe hierzu Skizze 2.20) bedampft. Da das Aufbringen der Schicht und die thermische Desorption mit dem gleichen Manipulator durchgeführt werden, ist *a priori* nicht auszuschließen, dass PTCDA auch von Teilen des Manipulators (inklusive Blende) desorbiert. Dies kann allerdings durch eine Messreihe ausgeschlossen werden, in der wie zuvor beschrieben eine Probe präpariert wurde. Die Probe wurde dann durch eine unbedampfte Probe ausgetauscht, bevor das TDS-Experiment durchgeführt wurde. Hierbei wurde keine Desorption von PTCDA detektiert. Danach wurde erneut die bedampfte Probe in den Manipulator eingesetzt. Dass hiermit aufgezeichnete Spektrum zeigte keine Anomalie.

Bleibt nur noch die Trägerplatte für den Kupfereinkristall. Um dies auszuschließen, wurde ein zweiter Einkristall verwendet. Mit ihm ließ sich der Peak reproduzieren. Allerdings lag er bei niedrigeren Temperaturen. Dieser Kristall wurde auch in einem zweiten UHV-Experiment eingesetzt. Das Experiment unterscheidet sich von dem anderen dadurch, dass die Blende nicht beim Aufdampfen, sondern bei der Desorption eingesetzt wird. Diese schränkt den Akzeptanzkegel der Ionenquelle des Massenspektrometers ein. Auch hier konnte der Peak - an gleiche Stelle im Spektrum - reproduziert werden.

Die Überprüfung der experimentellen Einflussgrößen legt also nahe, dass diesem Kurvenverlauf eine weitere Phase auf der Probe zuzuordnen ist. Ein ähnliches Verhalten haben auch Schuerlein und Armstrong [47, 96] für PTCDA auf Cu(100) beobachtet. Allerdings war hier das dritte Signal im Spektrum sehr viel schwächer.

In Kapitel 4.1.3 wurde bereits gezeigt, dass sich durch Anlassen der mit PTCDA bedeckten Cu(111)-Oberfläche dort PTCDA-Kristallite bilden. Ein weiteres Beispiel hierfür zeigt die Abbildung 4.39. Die hier aufbereiteten Daten von Meike Stöhr [28] und Markus Gabriel [26] zeigen ein Äquivalent von etwa 20 Monolagen PTCDA auf einer Cu(110)-Oberfläche. Nach dem Aufbringen der Schicht wurde die Probe auf 510 K geheizt. Aufgrund der höheren Anfangsbedeckung und der damit erhöhten Keimdichte haben sich viele kleinere Kristallite ausgebildet.

Das Histogramm 4.40 zeigt, dass die Kristallite eine mittlere Höhe von etwa 15 Monolagen über einer geschlossenen Fläche haben. Die Beiträge bei größeren Höhen stammen von einzelnen Kristalliten. Insgesamt legt das Histogramm nahe, dass die Höhe der Kristallite in Abbildung 4.39 normalverteilt ist. Die Standardabweichung für den eingezeichneten Fit ist 8 Monola-

gen, also etwa 50% der mittleren Höhe.

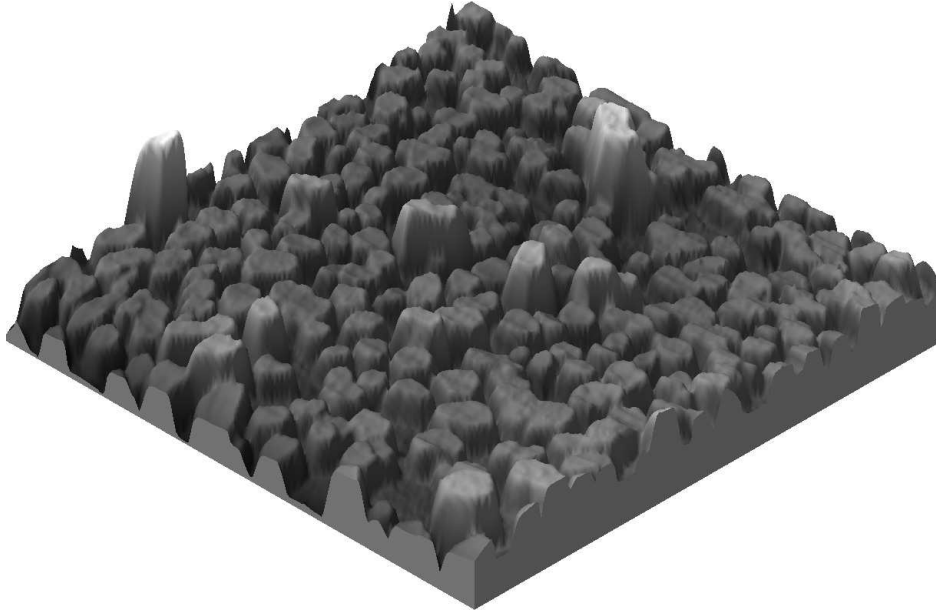


Abbildung 4.39: Dicke Schicht PTCDA auf Cu(110). Gezeigt wird ein etwa $1400 \text{ nm} \times 1400 \text{ nm}$ großer Bereich der bis 510 K getemperten Cu(110)-Oberfläche. Die Tunnelparameter sind $U_{Bias} = -2,7 \text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 1,8 \text{ pA}$. Die Daten wurden aus der Dissertation von Meike Stöhr [28] adaptiert.

Modell für die Kristallitdesorption

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie solche Kristallite einen weiteren Peak innerhalb eines Desorptionsspektrums erzeugen können. Die wesentlichen Aspekte des vorgeschlagenen Modells werden in der Abbildung 4.41 dargestellt. Dabei gehen in das Modell folgende Annahmen ein:

- Die Kuperoberfläche ist mit mehreren geschlossenen Lagen PTCDA bedeckt. Einzelne Kristallite ragen aus Oberfläche heraus.
- Die Kristallite haben zu Anfang eine mittlere Höhe \bar{h}_0 , die mit der Standardabweichung $\sigma_{Kristall}$ normalverteilt ist.
- Es findet keine Desorption von den sechs Flanken der Kristallite statt bzw. die Flanken werden als senkrecht abfallend angenommen.
- Zu Beginn ist eine Fläche $A_{Kristall,0}$ mit Kristalliten bedeckt.

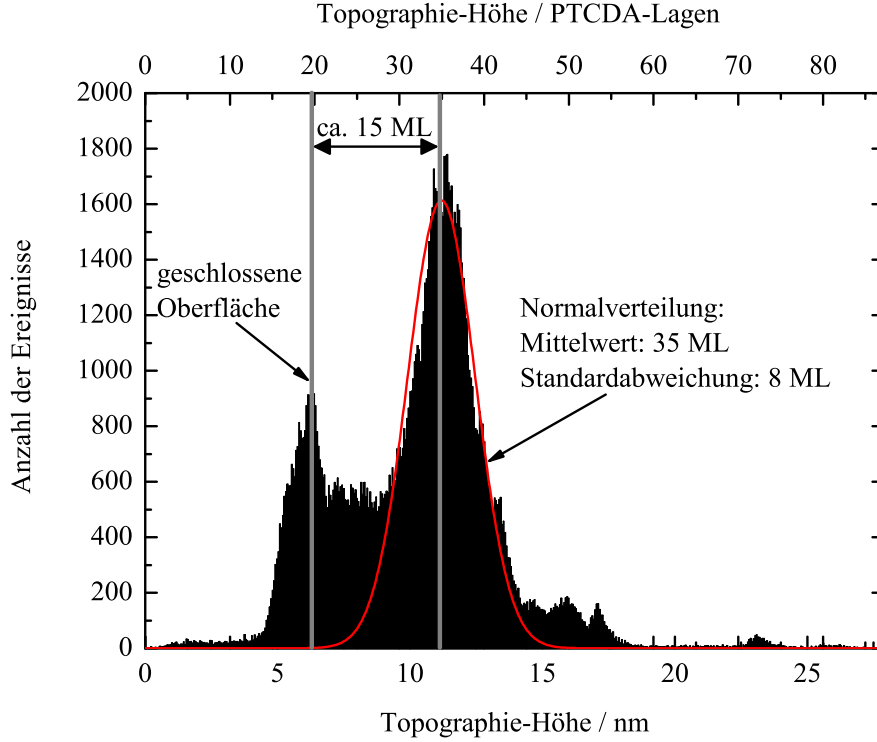


Abbildung 4.40: Histogramm des STM-Bildes 4.39. Die geschlossene Oberfläche liegt bei 6,3 nm. Das angepasste Profil ist um 11,2 nm normalverteilt. Hieraus ergibt sich eine mittlere Höhe der Kristallite von etwa 15 Monolagen. Die Standardabweichung ist 2,55 nm bzw. etwa 8 Monolagen.

- Hierzu komplementär ist die Fläche, die von einer Multilage bedeckt ist: $A_{Multilage} = A - A_{Kristall,0}$. Hierbei ist A die totale Probenoberfläche.
- Multilage und Kristallphase lassen sich durch dieselben Parameter $E_{Des} = E_{Des,Kristall} = E_{Des,Multilage} \approx 2,2 \text{ eV}$ und $\nu = \nu_{0,Kristall} = \nu_{0,Multilage} = 9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ beschreiben. Insbesondere liegt in beiden Fällen die Desorptionsordnung $m = 0$ vor. Mit einer anderen Reaktionskinetik kann natürlich ein weiterer Peak erzeugt werden. Hier soll aber der Energiegewinn durch die Bildung der Kristallite vernachlässigbar gering sein.
- Für die erste desorbierende Lage gelten folgende Parameter: $E_{Des} \approx 2,35 \text{ eV}$, $\nu = 9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $m = 0$.

- Es gibt keinen Massetransport zwischen den geschlossenen PTCDALagen und der Kristallphase. Die Desorptionsprozesse der Multilage, der ersten desorbierenden Lage und der Kristallite sind daher unabhängig voneinander.

Das Näherungszeichen für die Aktivierungsenergie der Desorption E_{Des} deutet an, dass dieser Parameter bei der konkreten Anpassung eines Spektrums innerhalb der zuvor bestimmten experimentellen Fehler ($\Delta E_{Des} = \pm 0,1$ eV) variiert werden kann. Der Präexponentialfaktor ν sei dagegen für alle Teilspektren eine Konstante. Der Grund für diese Beschränkung der Parameter ist es, den Parameterraum übersichtlich zu halten und den Rechenaufwand bei der Kurvenoptimierung auf ein erträgliches Maß zu reduzieren.

Ausgehend von den obigen Annahmen und Gleichung (2.20) kann folgende modifizierte Polanyi-Wigner-Gleichung aufgestellt werden:

$$\begin{aligned}
 p &= p_{Monolage} + p_{Multilage} + p_{Kristall} \\
 p_{Monolage} &= -\frac{dN_{Monolage}}{dt} = \frac{A}{A} \nu \exp\left(-\frac{E_{Des, Monolage}}{k_b T}\right) \\
 p_{Multilage} &= -\frac{dN_{Multilage}}{dt} = \frac{A_{Multilage}}{A} \nu \exp\left(-\frac{E_{Des}}{k_b T}\right) \\
 p_{Kristall} &= -\frac{dN_{Kristall}}{dt} = \frac{A_{Kristall, \bar{h}}}{A} \nu \exp\left(-\frac{E_{Des}}{k_b T}\right)
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Dabei ist p der Partialdruck und N die Anzahl der adsorbierten Teilchen in der entsprechenden Phase. Als wesentliche Modifikation zur ursprünglichen Polanyi-Wigner-Gleichung treten die Gewichtungsfaktoren $\frac{A}{A} = 1$ für die erste desorbierende Lage, $\frac{A_{Multilage}}{A} = a$ für die Multilage und $\frac{A_{Kristall, \bar{h}}}{A}$ für die Kristallphase auf. Sie berücksichtigen, dass Multilage und Kristallphase nur einen Teil der Oberfläche bedecken. Für die Multilage kann das Gewicht a mit dem Frequenzfaktor ν zu einem effektiven Frequenzfaktor $\nu_{eff} = a\nu$ zusammengefasst werden, der ebenfalls wieder von der eigentlichen Bedeckung unabhängig ist.

Anders sieht der Fall für die Kristallphase aus. Aufgrund der Tatsache, dass die Kristallite keine einheitliche Höhe haben, tritt der in Abbildung 4.41(c) und (d) skizzierte Fall auf. Während in (c) noch alle Kristallite gleichberechtigt sind, sind in (d) einige Kristallite bereits vollständig desorbiert. Im Klartext heißt das, dass sich die effektive Fläche $A_{Kristall, \bar{h}}$ der Kristallite verkleinert hat.

Die Berechnung von $A_{Kristall, \bar{h}}$ ist in Abbildung 4.42 skizziert. Die Desorption der Moleküle aus der Kristallphase hat eine stetige Abnahme der mittleren Kristallithöhe \bar{h} zur Folge. Hierbei kann angenommen werden, dass die

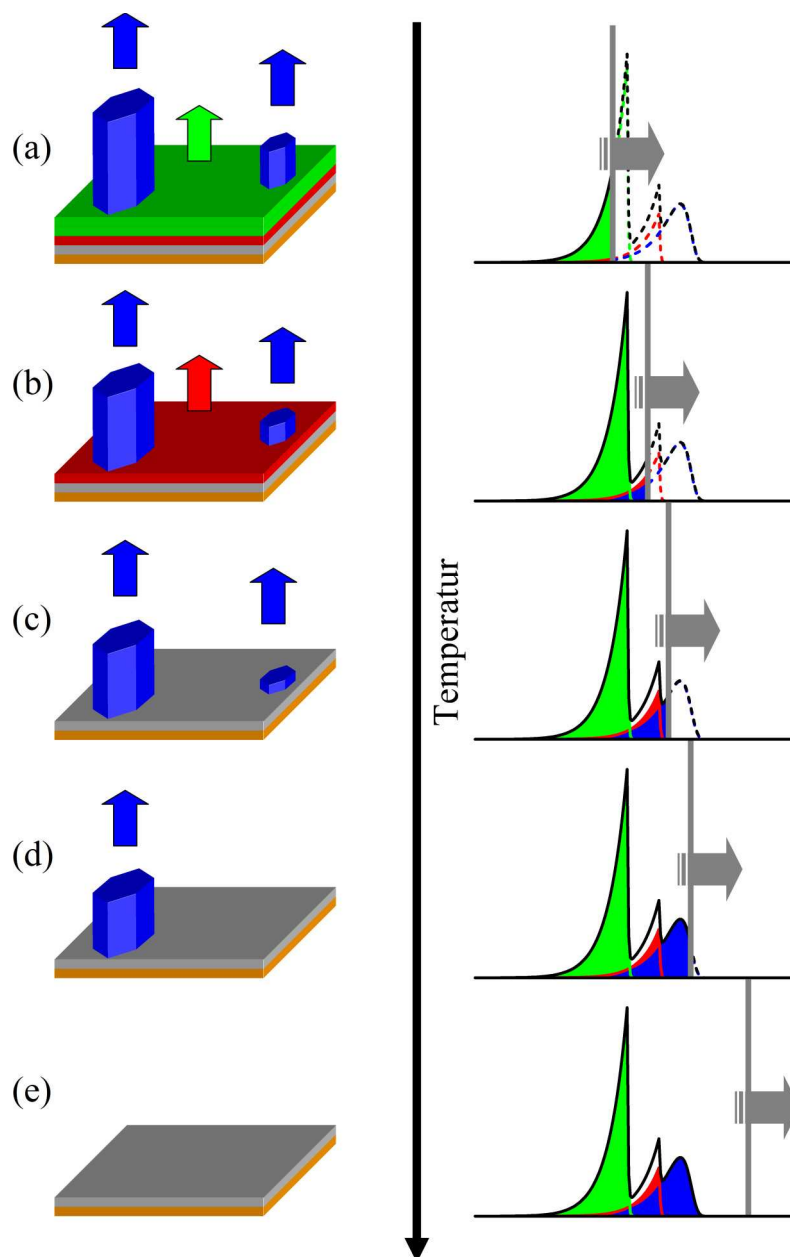


Abbildung 4.41: Gezeigt werden fünf charakteristische Momentaufnahmen während des Desorptionsprozesses: (a) Zu Beginn der Desorption dominiert das Signal der Multilage (grün). (b) Die Multilage ist vollständig desorbiert; die fester gebundene Lage desorbiert (rot). (c) Nur noch die Kristallphase (blau) trägt zum Spektrum bei. (d) Das Signals der Kristallphase nimmt aufgrund der Höhenverteilung der Kristallite ab. (e) Auf der Kuperoberfläche (orange) verbleibt nur noch eine Lage PTCDA (grau), die nicht desorbiert.

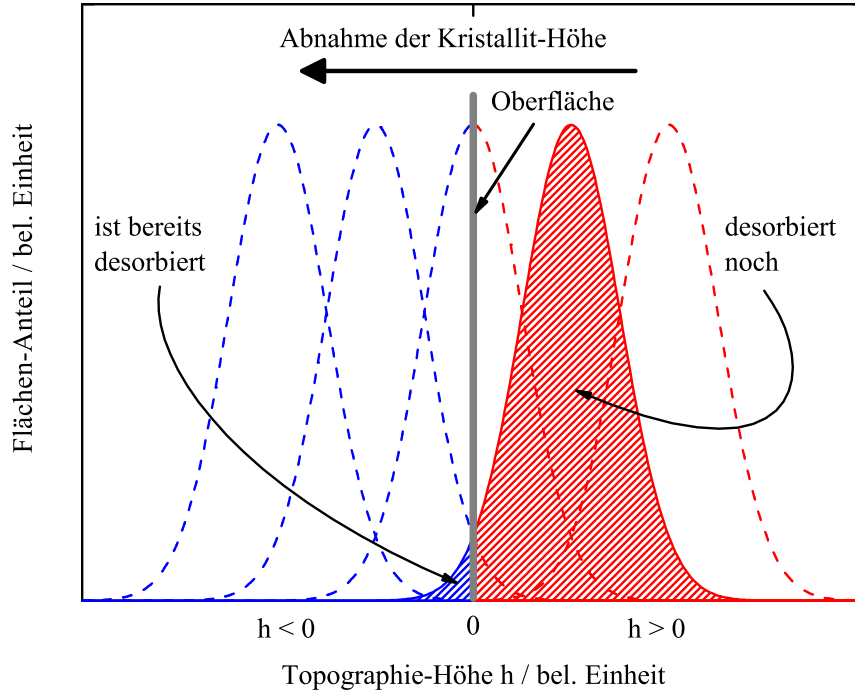


Abbildung 4.42: Durch die Desorption verringert sich der Mittelwert \bar{h} der als normalverteilt angenommen Kristallithöhe. Zur Desorption trägt nur $h > 0$ bei. $h < 0$ entspricht dem Anteil der bereits desorbierten Kristallite.

lokale Desorptionsrate nur von der Temperatur abhängig ist. Die Höhe des individuellen Kristalliten spielt insoweit eine Rolle, als dass er nur dann zur Desorption beitragen kann, wenn er noch vorhanden ist. Im Zusammenhang mit der Höhenverteilung der Kristallite bedeutet dies, dass nur Kristallite mit einer positiven Höhe zur Desorption beitragen. Diese Überlegungen gestatten nun, das Gewicht $A_{Kristall,\bar{h}}$ in Abhängigkeit von der mittleren Kristallithöhe \bar{h} anzugeben:

$$A_{Kristall,\bar{h}} = A_{Kristall,0} \times \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{h-\bar{h}}{\sigma}\right)^2\right) dh \quad (4.8)$$

Um Gleichung (4.7) numerisch zu lösen, muss jetzt noch eine Änderungsgeschwindigkeit $d\bar{h}/dt$ für \bar{h} hergeleitet werden. Ist die Moleküldichte ρ bekannt,

kann man aufgrund der gleichmäßigen Desorption der Moleküle von der noch mit Kristallen bedeckten Fläche $A_{Kristall,\bar{h}}$ folgenden Ausdruck finden:

$$\frac{d\bar{h}}{dt} \approx \frac{dN_{Kristall}/dt}{\rho A_{Kristall,\bar{h}}} = -\frac{\nu}{\rho A_{Kristall,\bar{h}}} \exp\left(-\frac{E_{Des}}{k_b T}\right) \quad (4.9)$$

Das Näherungszeichen bezieht sich darauf, dass mit der Abnahme der Teilchenanzahl N auch eine Reduzierung der für die Desorption zur Verfügung stehenden Fläche $A_{Kristall,\bar{h}}$ einhergeht. Für kleine Zeitschritte, wie sie bei der numerischen Lösung vorausgesetzt werden, ist $A_{Kristall,\bar{h}}$ allerdings als konstant anzusetzen.

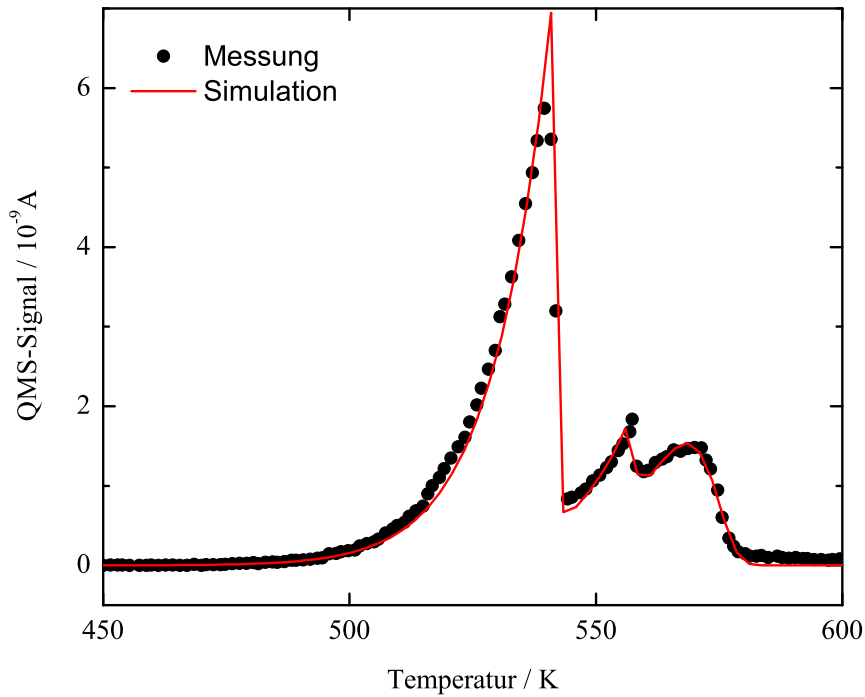


Abbildung 4.43: Bei der Simulation wurde eine 3,5prozentige Bedeckung mit Kristalliten angenommen, die eine mittlere Höhe von 80 ML besitzen. Die Standardabweichung ist 34 ML. Die Desorptionsenergie der Multilage und Kristallphase ist 2,16 eV, die der ersten desorbierenden Lage 2,31 eV. Für alle Kurven gilt: $m = 0$, $\nu = 9 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ und $\tau = 0,5 \text{ s}$.

Die Abbildung 4.43 belegt, dass dieses Verfahren dazu geeignet ist, die Thermo-Desorptionsspektren zu reproduzieren. Bei der Parameterwahl wur-

de darauf geachtet, dass diese den zuvor experimentell ermittelten entsprechen. Für alle drei Peaks wurde ein Präexponentialfaktor von $\nu = 9 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ eingesetzt. Um das Thermo-Desorptionsspektrum zu erzeugen, wurden nur die Desorptionsenergien und die Mengen-Anteile der einzelnen Spektren vorgegeben. Es sei hier nochmals betont, dass für die Spektren der Multilage und der Kristallphase eine identische Desorptionsenergie von $E_{Des} = 2,16 \text{ eV}$ angenommen wurde. Die Verschiebung des Kristallphasenspektrums gegenüber dem der Multilage zu höheren Temperaturen ist nur auf die Gewichtungsfaktoren in Gleichung (4.7) zurückzuführen.

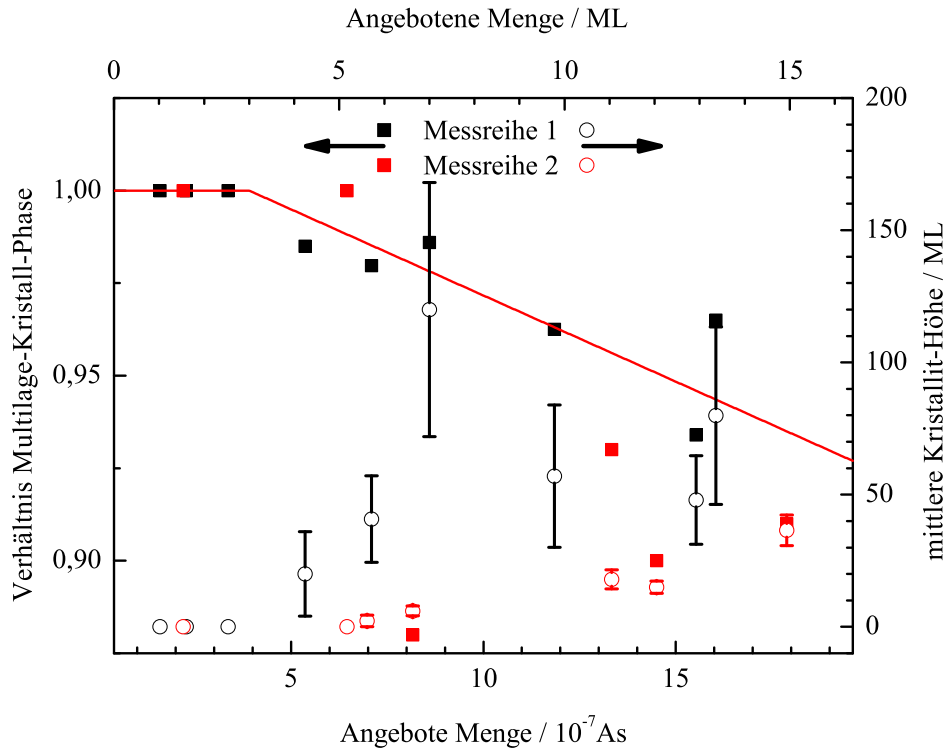


Abbildung 4.44: Das Flächenverhältnis (■) zwischen Multilage und Kristallphase nimmt mit der Bedeckung ab. Die offenen Kreise (O) stellen die mittlere Höhe der Kristallite dar. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Farblich gekennzeichnet sind zwei verschiedene Datensätze.

Das Verhältnis der Fläche, die von einer Multilage belegt ist, zu der mit der Kristallphase belegten Fläche zeigt die Abbildung 4.44. Wie erwartet startet der Graph bei kleinen Bedeckungen mit einem Wachstum

der Multilage. Bei steigender Bedeckung verliert diese dann aber zunehmend Anteile an die Kristallphase. Der Graph zeigt ebenfalls die eingesetzten Höhenverteilungen. Hier zeichnet sich ein ähnlicher Trend ab: Je höher die angebotene Menge ist, desto höher werden die Kristallite. Allerdings fällt auch ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden ausgewerteten Messreihen auf. Messreihe 1 lässt sich mit hohen Kristalliten anpassen, die insgesamt eine kleine Grundfläche haben. Wesentlich flacher sind die Kristallite der Messreihe 2. Dafür haben sie einen deutlich größeren Anteil an der Gesamtfläche. Berechnet man das Volumen der Kristallite, so zeigen beide Messreihen ein identisches Verhalten: Wenn ein Äquivalent von etwa drei Monolagen PTCDA der Cu(111)-Oberfläche angeboten wurde, kann der Kristallitpeak nachgewiesen werden. Die hierin gebundene Molekülmenge wächst ab diesem Punkt linear an. Dabei desorbieren ca. 28% der angebotenen Molekülmenge aus der Kristallphase und 72% aus der Multilage.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Messreihen bezüglich der mit Kristalliten bedeckten Fläche und deren Höhe kann mit einer unterschiedlichen Keimdichte erklärt werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass während der Messreihe 2 mehr Keime für die Kristallitbildung zur Verfügung standen. Hierdurch haben sich im Vergleich zu Messreihe 1 viele kleinere Kristallite ausgebildet.

In beiden Messreihen wurde derselbe Einkristall verwendet. Allerdings liegt zwischen den Messreihen ein zeitlicher Abstand von gut zwei Jahren. Veränderungen der Topografie etwa durch häufiges Ionenätzen und thermisches Ausheilen des Einkristalls sind wahrscheinlich. Daher war der Kristall zum Zeitpunkt der zweiten Messreihe eventuell stärker facettiert.

Vergleich mit anderen Ansätzen

In Kapitel 2.2.2 bzw. Abbildung 4.3 wurde ausgeführt, dass für Kristallite eine Desorptionsordnung von $m = 2/3$ sinnvoll ist. Das obige Modell geht aber von einer Desorptionsordnung $m = 0$ aus. Auf den ersten Blick scheinen sich deshalb beide Ansätze zu widersprechen. Der Vergleich der Abbildungen 4.3 und 4.43 zeigt aber eine gute qualitative Übereinstimmung der beiden Modelle. Die Erklärung für diese Übereinstimmung ist, dass beiden Ansätzen derselbe Gedanke zu Grunde liegt: Die Desorption wird von der effektiven Fläche der Kristallite bestimmt. In beiden Fällen nimmt die effektive Fläche mit der bereits desorbierte Molekülmenge ab.

Beide Modelle stellen allerdings nur eine Näherung dar. Der „ $2/3$ “-Ansatz geht von Kristalliten aus, die homogen in ihrer Größe sind und quasi gleichmäßig kleiner werden. Insbesondere nimmt dieser Ansatz eine etwas größere effektive Fläche an: Die Desorption kann auch von den Seiten des

Kristalliten erfolgen. Die Schwierigkeit beim „2/3“-Ansatz besteht nun darin, durch einen effektiven Frequenzfaktor die Kristallitgeometrie richtig zu berücksichtigen.

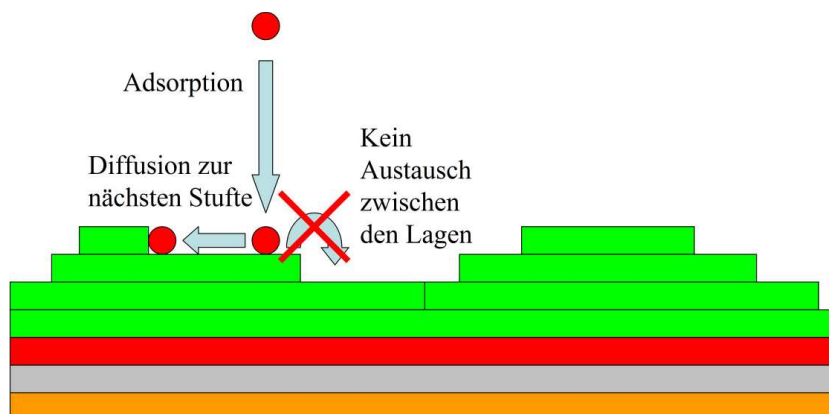
Der dargestellte Ansatz vernachlässigt die Desorption von den Seiten des Kristalliten. Stattdessen setzt er voraus, dass die Kristallite nur von ihrer Oberseite Moleküle verlieren. Die genaue Form der Kristallite ist hierbei egal. Auch ist der oben beschriebene Ansatz nicht auf gleich große Kristallite beschränkt. Es kann vielmehr eine beliebige Verteilung angenommen werden. Eine Normalverteilung scheint aber nicht nur auf Grund des Histogramms 4.40 sinnvoll. Nicht zuletzt erlaubt das in dieser Arbeit beschriebene Näherungsverfahren, die Bedeckung der Oberfläche mit Kristalliten und deren mittlere Höhe abzuschätzen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich durch ein verfeinertes Modell des Desorptionsprozesses auch qualitative Aussagen über die Kristallitverteilung auf der Oberfläche machen lassen. Um ein echtes quantitatives Modell zu erhalten, müssen auch die Flanken der Kristallite mit in die Rattengleichung einbezogen werden. Vernachlässigt wird bei diesem Modell auch der Austausch von Molekülen zwischen der Multilage und den Kristalliten. Diese könnten bei der Bildung der Kristallite aber eine Rolle spielen, da nur dann Kristallite mit dem STM gefunden wurden, wenn die Endtemperatur beim Anlassen der Probe innerhalb des Intervalls 500 K bis 520 K lag. Bei diesen Temperaturen setzt bereits die Desorption der Multilage ein. Eine hohe Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche ist also wahrscheinlich.

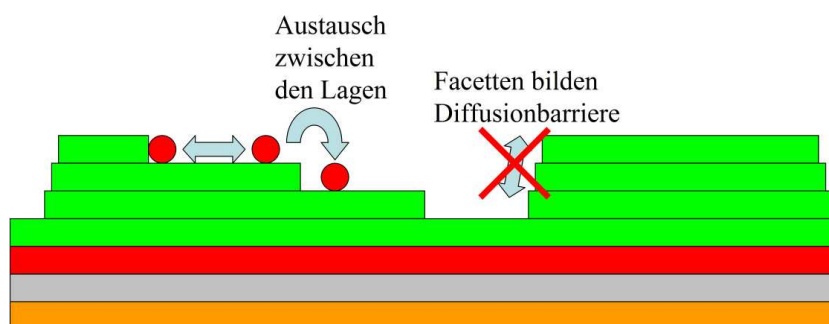
Modell zur Kristallitbildung

Einen möglichen Prozess des Kristallitwachstum stellt das Schema 4.45 dar. Die Präparation der Proben erfolgt bei Raumtemperatur. Während des Aufdampfens mit einer Rate von 2 ML/s bilden sich erst zwei geschlossene Schichten aus, die als *wetting layer* für die weiteren Schichten dienen. Höhere Lagen wachsen auf, bevor die unteren geschlossen sind. Dies kann damit erklärt werden, dass es keinen Molekül-Austausch zwischen den Lagen gibt. Die Ausbildung der Terrassen ist die Folge.

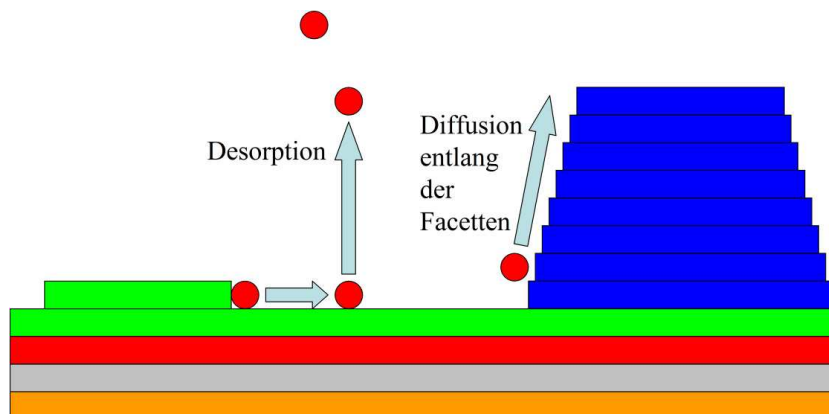
Erst bei etwa 450 K wird die Ehrlich-Schwoebel-Barriere [98, 99] an den Stufenkanten überwunden. Jetzt können sich große, ebene Inseln ausbilden. Allerdings gibt es eine Diffusionsbarriere über die Facetten am Rand der Inseln. Dies lässt sich damit erklären, dass die Moleküle auf den Facetten selbst keine geeigneten Adsorptionsplätze finden. Die Moleküle sind parallel zum Substrat adsorbiert. In dieser Orientierung passen sie nicht mehr als zusätzliche Moleküle an die Facetten. Sie würden quasi überstehen, was energetisch sehr ungünstig ist.



(a) Aufwachsen der Schicht bei 300 K



(b) Inselnformation bei einer Probertemperatur von 450 K.



(c) Bildung der Kristallite einer Probertemperatur um 510 K.

Abbildung 4.45: Schematische Darstellung der verschiedenen Heizschritte. In allen Teilabbildungen ist das Substrat orange, die erste PTCDA-Lage grau, die zweite Lage rot, die Multilage grün und die Kristallphase blau dargestellt.

Bei ca. 500 K setzt die Desorption aus der Multilage ein. Diese Temperatur musste auch beim Anlassen der Probe erreicht werden, um anschließend im STM Kristallite zu beobachten. Eine Möglichkeit zur Bildung der Kristallite besteht darin, dass die Adsorbatteilchen genug thermische Energie besitzen, um die Diffusionsbarriere der Facetten zu überwinden. Da gleichzeitig die Diffusion der Moleküle auf den Kristalliten sehr hoch ist, können sie auf geeigneten Plätzen eingebaut werden. Eine minimale Energiedifferenz zwischen den Molekülen der Multilage und denen, die in die Kristallitmatrix eingebaut sind, würde dabei ausreichen, um den Prozess des Kristallitwachstums stark zu fördern. Für die Bildung der Kristallite reicht es aber aus, wenn die Symmetrie der „aufwärts“ und der „abwärts“ diffundierenden Moleküle gebrochen ist.

Die Temperaturabhängigkeit des PTCDA-Wachstums ist auch Thema in zahlreichen Veröffentlichungen [100, 101, 102, 103, 77], in denen Ag(111) als Substrat verwendet wird. Neben strukturellen Methoden wie LEED und XRD führen die Autoren auch Monte Carlo-Simulationen durch. Das in diesen Veröffentlichungen entwickelte Modell stimmt mit dem vorgestellten Modell überein. Unabhängig von der Substrattemperatur finden die Autoren, dass sich erst zwei geschlossene Lagen PTCDA auf Ag(111) ausbilden. Diese wachsen Lage-für-Lage auf. Liegt die Substrattemperatur unter 350 K wächst PTCDA ab der dritten Monolage im 3D-Modus auf. Für höhere Temperaturen gehen die Autoren von einem Stranski-Krastanov-Wachstum aus, bei dem sich kristalline Inseln bilden. Diese wachsen insbesondere über die Substratstufen hinaus und haben ausgebildete Facetten. Die Monte Carlo-Simulationen bestätigen dabei prinzipiell das Vorhandensein einer Ehrlich-Schwoebel-Barriere.

Letztendlich lässt sich die Kristallitbildung mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen nicht abschließend klären. Weitere Messungen sind nötig. Zur Überprüfung der oben ausgeführten These ist es sinnvoll, PTCDA bei einer erhöhten Substrattemperatur aufzubringen. Das Experiment ist insofern aufwendig, als hierfür eine neue Mengen-Kalibrierung notwendig wäre, da der Haftkoeffizient bei einsetzender Desorption deutlich kleiner wird.

Denkbar sind auch *in situ*-Messungen des Umlagerungsprozesses. Diese wären mit einem VT-STM¹⁰ oder LEED-System durchzuführen. Die STM-Messungen sind anspruchsvoll, da der Prozess wahrscheinlich relativ schnell verläuft, nicht reversibel ist und die Gefahr besteht, dass Moleküle an der Spitze adsorbieren, was eine schlechte Auflösung zur Folge hat. Auch LEED-Messungen sind nicht ganz unproblematisch: Ein hoher Elektronenstrom kann die Moleküle zerstören. Ist der Elektronenstrom dagegen zu niedrig,

¹⁰Die Abkürzung VT bezieht sich auf *variable temperature*.

reicht die Empfindlichkeit des LEED-Schirms meist oft nicht aus. Ganz davon abgesehen, dass die Messungen bei Elektronen-Energien im Bereich von 20...30 eV durchzuführen sind. Ein so genanntes MCP-LEED¹¹ wurde deswegen bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. Rolf Möller erworben. Geplant ist unter anderem, die Probe langsam vor dem LEED-Schirm zu erwärmen und die Veränderungen der LEED-Reflexe aufgrund der Strukturveränderungen zu beobachten.

Neue Erkenntnisse sind auch von der Simulation des Wachstumsprozesses zu erwarten. Hiermit ließen sich beispielsweise die Energiebarrieren abschätzen. Erste Versuche, die (statischen) Kristallitstrukturen mittels einfacher *force field*-Rechnungen vorherzusagen, wurden bereits von Markus Fendrich während seiner Diplomarbeit unternommen.

4.2 CuPc

Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Wachstum von CuPc auf Cu(111). Im Gegensatz zu dem vorherigen Abschnitt über PTCDA auf demselben Substrat, war es hier nicht möglich, mit dem STM dicke Schichten zu untersuchen. Dies liegt an der hohen Mobilität der CuPc-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche. Bei Raumtemperatur ist es fast unmöglich, einzelne Moleküle mit dem STM abzubilden. Sind die Moleküle dagegen in die Matrix einer geschlossenen Lage eingebaut, ist die Abbildung weniger problematisch. Dies hat zur Konsequenz, dass sich als STM-Probe nur Schichten eignen, die eine (nahezu) geschlossene oberste Lage besitzen. Daher wurden zuerst einige TDS-Messungen durchgeführt, um die Aufdampftrate zu kalibrieren. In den weiteren Abschnitten wird dann die Struktur der ersten Lage CuPc auf Cu(111) analysiert.

4.2.1 Mengenkilibrierung

Die Abbildung 4.46 fasst die wesentlichen Aspekte der Thermo-Desorptionsmessungen an dem System CuPc/Cu(111) zusammen. Wird die Probe mit einer Temperaturrampe von 1 K/s hochgeheizt, beobachtet man zwischen 500 K und 600 K Desorptionskurven, wie sie der in Abbildung 4.46 eingesetzte Graph dargestellt. Die Interpretation der Kurvenschar in Hinblick auf die Desorptionsenergie, Desorptionsordnung und Frequenzfaktor soll hier nicht erfolgen. Die Kurvenschar soll nur bezüglich der Flächen unter den Kurven analysiert werden. Hierbei fällt auf, dass die dargestellten Spektren kein

¹¹Hierbei handelt es sich um eine LEED-Optik, die mit einer Elektronenverstärker-optik/*multi channel plate* ausgestattet ist.

Sättigungsverhalten zeigen, d.h. die Fläche unter den Kurven nimmt stetig zu, wenn die angebotene Molekülmenge erhöht wird.

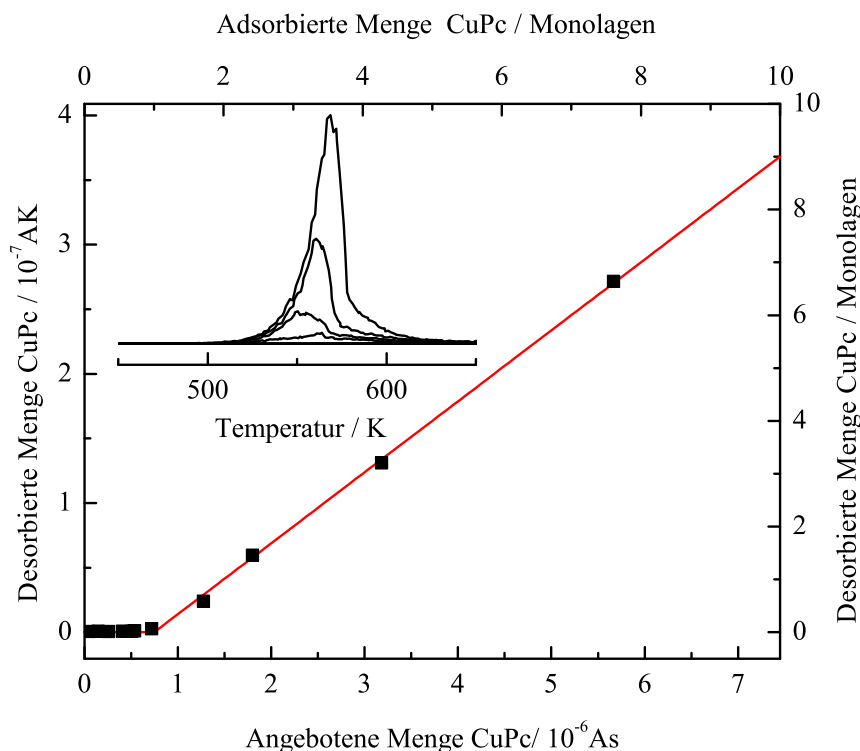


Abbildung 4.46: Aufgetragen ist das Integral der Desorption gegen das Integral der Aufdampfrate. Der kleine Graph zeigt die Spektren für folgende Bedeckungen: 0,1 ML, 0,5 ML, 1,0 ML, 1,7 ML, 2,4 ML, 4,3 ML und 7,6 ML.

Die Auftragung der desorbierten Moleküle gegen das zeitliche Integral der Aufdampfrate ergibt allerdings, dass eine Mindestmenge von $7,45 \pm 0,75 \times 10^{-8} \text{ As}$ aufgebracht werden muss, damit überhaupt eine Desorption beobachtet wird. Unter der Annahme, dass die erste Lage CuPc nicht intakt desorbiert, sondern thermisch zersetzt wird, lässt sich diese Mindestmenge als Äquivalent einer geschlossenen Lage nehmen. Diese Art der Kalibrierung ist zwar sehr ungenau, soll hier aber ausreichen. Fehlerquellen und andere Ansätze wurden bereits im Kapitel 4.1.1) für PTCDA auf Cu(111) diskutiert.

4.2.2 Monolage CuPc

Die Topografie einer Probe, die mit ca. 1,4 Monolagen CuPc bedampft wurde, ist in Abbildung 4.47 zu sehen. Obwohl die Probe nicht angelassen wurde, zeigen die Molekülschicht eine ausgeprägte Ordnung. Dies kann auf die hohe Mobilität der Moleküle bei Raumtemperatur und die relativ niedrige Aufdampftrate von 6 min/Monolage zurückgeführt werden.

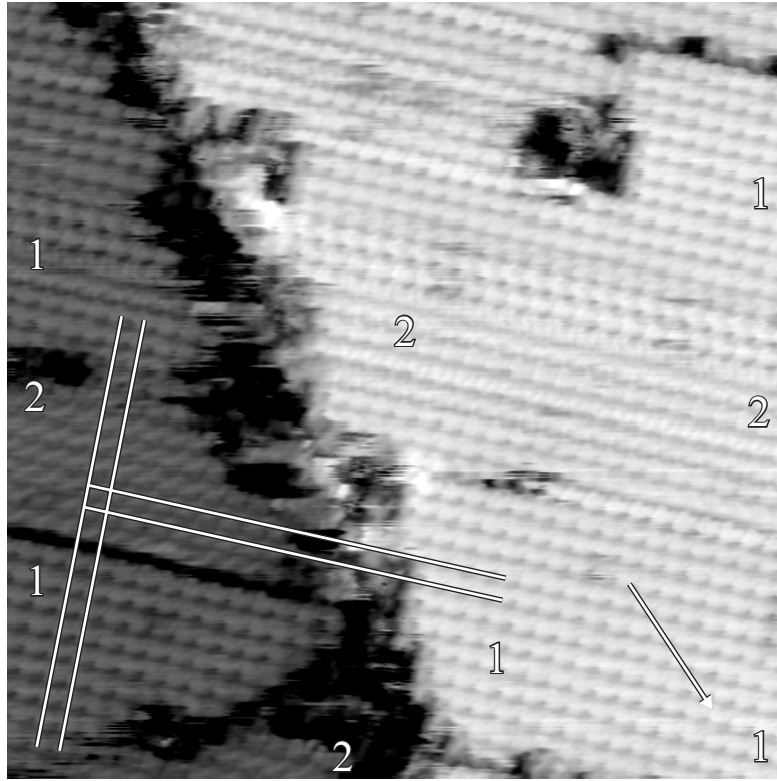


Abbildung 4.47: STM-Bild von ca. 1,4 Monolagen CuPc auf Cu(111). Der gezeigte Bereich ist $47\text{nm} \times 47\text{nm}$ groß. Die Tunnelspannungen betrug $U_{Bias} = -1,5\text{ V}$. Der Tunnelstrom wurde auf $I_{Tunnel} = 5,0\text{ pA}$ geregelt. Die Zahlen markieren zwei verschiedene Strukturen. Die Linien deuten die verlängerten Seiten der „2“-Einheitszelle an.

Innerhalb des Bildes sind zwei verschiedene Strukturen zu erkennen, die mit „1“ und „2“ markiert wurden. Beide Strukturen entsprechen der ersten Monolage CuPc. Moleküle in der zweiten Monolage konnten nicht abgebildet werden. Die eingezeichneten Linien repräsentieren die Richtungen der Einheitszellenvektoren der „2“-Struktur. Es ergibt sich hierfür eine rechteckige Einheitszelle mit Seitenlängen $|\vec{a}| = 1,34 \pm 0,07\text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 1,46 \pm 0,07\text{ nm}$. Die Einheitszelle enthält ein CuPc-Molekül.

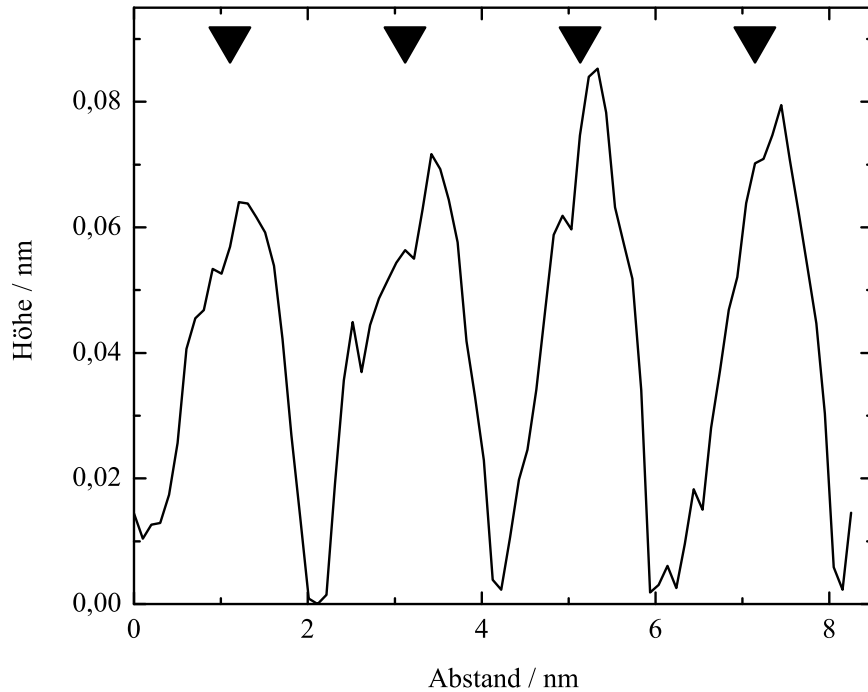


Abbildung 4.48: Profil zur Abbildung 4.47. Das Profil ist parallel zur Diagonalen der „2“-Struktur ausgerichtet. Die Dreiecke markieren die Mitte zwischen zwei nebeneinander liegenden Minima.

Die „1“ bezeichnete Phase wird durch eine Einheitszelle mit $|\vec{a}| = 1,35 \pm 0,07 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 1,43 \pm 0,07 \text{ nm}$ beschrieben. Sie ist ebenfalls innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 3^\circ$ rechtwinklig. Obwohl also beide Phasen deutlich in der Topografie zu unterscheiden sind, ergeben sich doch innerhalb der Fehlergrenzen von 5% dieselben Einheitszellen. Dies verdeutlicht auch die Abbildung 4.47. Projiziert man die Seiten der „2“-Einheitszelle auf die mit „1“ gekennzeichneten Flächen, so sieht man, dass beide Strukturen auch in ihrer Ausrichtung übereinstimmen. Da beide Strukturen innerhalb einer Rasterzeile beobachtet wurden, ist die unterschiedliche Topografie kein Artefakt der Tunnelspitze. Der Unterschied in der Topografie ist nur auf eine unterschiedliche Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle zurückzuführen.

Das Diagramm 4.48 zeigt ein Profil durch die Einheitszelle der mit „2“ bezeichneten Struktur aus Abbildung 4.47. Die eingezeichneten Dreiecke mar-

kieren die Mittelpunkte zwischen zwei benachbarten Minima. Man sieht, dass die Moleküle nicht symmetrisch liegen. Sie scheinen vielmehr innerhalb der Einheitszelle verkippt zu sein, wodurch der höchste Punkt des Moleküls ein wenig zur Seite verschoben wird.

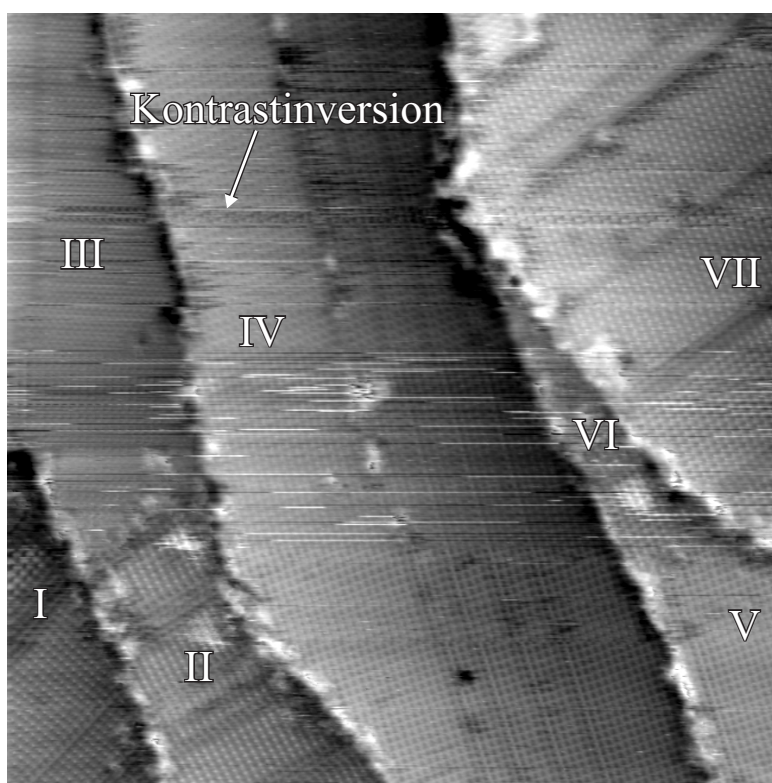


Abbildung 4.49: Auf dem STM-Bild ist ein $130\text{ nm} \times 130\text{ nm}$ großer Bereich der bereits zuvor gezeigten Probe mit CuPc auf Cu(111) abgebildet. An der Spitze lag eine Spannung von $1,3\text{ V}$ an; der Tunnelstrom betrug $16,0\text{ pA}$. In römischer Nummerierung wurden die verschiedenen Bereiche gekennzeichnet. Das Bild ist nicht bezüglich thermischer und Piezodrift korrigiert und wurde von oben nach unten aufgenommen.

Die Abbildung 4.49 zeigt einen etwas größeren Bereich der bereits diskutierten Probe. Innerhalb des Bildes wechselt die Auflösung der Spitze mehrfach. Der Bereich in der Mitte des Bildes ist stark gestört. Beide Tatsachen weisen darauf hin, dass sich auf der Probe in der zweiten Lage einzelne Moleküle befinden, die umher diffundieren oder eventuell auch von der Spitze aufgenommen oder abgegeben werden. Die Veränderungen an der Spitze haben weitreichende Konsequenzen. Wie in dem Bild angedeutet, kann es sogar zu einer Art Kontrastinversion kommen. Die Moleküle erscheinen entweder

als Löcher oder als Erhöhung.

Das STM-Bild selbst zeigt einige Terrassen des Kupfers, die komplett mit CuPc bedeckt sind. Innerhalb einer Kupferterrasse dominiert deutlich immer eine Orientierung bzw. Phase des CuPc. Zwischen den Bereichen II und III bzw. V und VI befindet sich jeweils eine Domänengrenze. Die Bereiche I, II, IV und VII werden häufig durch Versetzungslinien gestört. Dies deutet an, dass die ausgebildeten Phasen vor allem von der Molekül-Substrat- und nicht von einer Molekül-Molekül-Wechselwirkung bestimmt werden.

Der Vergleich der verschiedenen Bereiche zeigt, dass die Bereiche IV und V einander in ihrer Struktur entsprechen. Auch die Bereiche II, VI und VII bilden eine Gruppe. Hierzu lässt sich eventuell auch die Region III zählen. Hier reicht aber die Auflösung für eine eindeutige Zuordnung nicht aus. Zu diesen Strukturen ist die Struktur I um ca. 30° gedreht. Dies ist aufgrund der sechszähligen Symmetrie der Kupferoberfläche und der rechteckigen Einheitszelle des CuPc auch zu erwarten. Die Bereiche IV und V sind gegenüber den Bereichen II, VI und VII um 5° bis 10° verdreht. Eine exaktere quantitative Analyse ist leider nicht möglich. Die Bilder mit molekularer Auflösung sind sehr instabil. Zudem verzerrt thermische bzw. Piezodrift die Strukturen. Insbesondere lässt sich die Orientierung der CuPc-Phasen bezüglich des Substrates nicht mit Sicherheit bestimmen. Der Vergleich mit Bildern der Mischphase CuPc/PTCDA, die auf demselben Einkristall gelangen, lassen vermuten, dass keine Seite der CuPc-Einheitszelle mit einer der Symmetrie-Achsen des Substrats übereinstimmt.

Diskussion des Modells von Buchholz und Somorjai

Bereits 1977 postulierten Buchholz und Somorjai [67] auf der Basis ihrer LEED-Messungen ein Strukturmodell für CuPc auf Cu(111), das aber nie mit anderen Methoden überprüft wurde. Das Modell wurde bereits früher in dieser Arbeit vorgestellt; siehe hierzu Kapitel 3.2.2 und hierin insbesondere die Abbildung 3.3. Die Tabelle 4.5 stellt die wichtigsten Parameter aus der vorliegenden Arbeit und der Referenz [67] gegenüber.

Buchholz *et al.* kommen zu dem Schluss, dass CuPc auf Cu(111) für den Fall einer Bedeckung im Bereich einer Monolage in einer rhombischen Einheitszelle adsorbiert. Die Seiten der gleichschenkligen Einheitszelle haben eine Länge von $1,26 \pm 0,05$ nm und schließen einen Winkel von 85° ein. Die vorliegenden STM-Messungen suggerieren dagegen mit $|\vec{a}| = 1,35$ nm und $|\vec{b}| = 1,44$ nm eine größere Einheitszelle. Auch unter der Berücksichtigung eines fünfprozentigen experimentellen Fehlers ergibt sich für eine Seite eine signifikante Abweichung. Allein die Tatsache, dass die STM-Daten keine gleichschenklige Einheitszelle nahe legen, widerspricht dem Buchholzschen

Substrat	Cu(111)			Cu(100)		Au(111)
	STM		Mod.	LEED[67]	LEED[67]	STM[104]
a in nm	1,35	1,34	1,35	1,26	1,37	1,45
Δa in nm	0,07	0,07		0,05		0,15
b in nm	1,43	1,46	1,42	1,26	1,37	1,45
Δb in nm	0,07	0,07		0,05		0,15
$\angle(\vec{a}, \vec{b})$	89,4 °	89,4 °	88,1 °	85 °	90 °	90 °
$\Delta\angle(\vec{a}, \vec{b})$	5 °	5 °				5
Moleküldichte in 10^{13}cm^{-2}	5,18	5,11	5,20	6,32	5,32	4,76

Tabelle 4.5: Vergleich experimentellen (STM/LEED) und postulierten (Mod.) Daten der CuPc auf verschiedenen Oberflächen. Die ersten beiden Spalten entsprechen den Daten dieser Arbeit. Die dritte Spalte bezieht sich auf das verbesserte Modell, das in Abbildung 4.50 dargestellt ist.

Modell.

Bezüglich der Größe der Einheitszelle haben die beiden Autoren in ihrem Artikel bereits angemerkt, dass die von ihnen vorgeschlagene Einheitszelle kleiner als der formale Flächenbedarf eines einzelnen CuPc-Moleküls ist; die Moleküle müssen also in dieser Konfiguration gegen die Oberfläche verkippt sein. Die STM-Messungen (siehe Erläuterungen zum Profil durch Abbildung 4.47 weiter oben) könnten einen Hinweis auf eine solche Adsorptionsgeometrie geben.

In diesem Zusammenhang ist die Moleküldichte ein sehr aufschlussreicher Wert. Sie gibt die Anzahl der Moleküle pro Quadratzentimeter an. Da die Moleküle sich im Allgemeinen nur im Bereich einiger Prozent verzerren lassen und die Bindung stark von der Auflagefläche des Moleküls abhängt, ist dieser Wert in gewissen Grenzen unabhängig vom Substrat. Daher sind in der Tabelle 4.5 auch Werte für die Cu(100)- und die Au(111)-Oberfläche[67, 104] aufgeführt. Der Vergleich zeigt, dass die von Buchholz und Somorjai angegebene Einheitszelle für CuPc auf Cu(111) tatsächlich die mit Abstand dichteste ist. Die hier dargestellten Messungen vergleichen sich mit der Einheitszelle von CuPc auf Cu(100), die ebenfalls von Buchholz und Somorjai durchgeführt wurde. Für dieses Substrat gehen die Autoren von einem flach liegenden Molekül aus.

Der mit dem STM gemessene Winkel zwischen den Vektoren \vec{a} und \vec{b} liegt mit einem Durchschnittswert von 89,4 ° auch deutlich näher an einer

rechtwinkligen Einheitszelle. Die Werte streuen hier zwischen 85° und 93° . Der von Buchholz und Somorjai angegebene Winkel liegt also ganz am Rand des Wertintervalls.

Mit den LEED-Messungen bestätigen Buchholz und Somorjai allerdings auch die Vermutung, dass die Einheitszellenachsen des CuPc nicht mit denen des Kupfers zusammenfallen. Sie geben einen Winkel von 8° an.

Die Einheitszelle, die Buchholz und Somorjai in ihrer Arbeit vorschlagen, entspricht keiner einfachen Überstruktur, d.h. die Start- und Endpunkte der Einheitszellenvektoren der Überstruktur fallen nicht auf äquivalenten Positionen bezüglich des Substratgitters. Diese Tatsache hat auch Konsequenzen für die mit dem STM beobachtbare Topografie einer solchen Struktur. Die unterschiedliche Lage der Moleküle bezüglich des Substratgitters führt zu einer unterschiedlichen Molekül-Substrat-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung beeinflusst aber auch die elektronische Struktur des Adsorbats. Bei einer geeigneten Wahl der Tunnelspannung erscheinen die Moleküle daher verschieden hoch in der Topografie. Für die zuvor diskutierte Adsorption von PTCDA auf Cu(111) (siehe Abschnitt 4.1.2) hat dies zu deutlichen Moiré-Mustern geführt. Ein solches wurde für CuPc auf Cu(111) nicht beobachtet. Die fehlende Beobachtung des Moiré-Musters ist quasi als notwendige Bedingung für eine einfache Überstruktur zu sehen.

Verbesserung des Strukturvorschlages

Der Strukturvorschlag, den Buchholz und Somorjai machen, lässt sich nur bedingt mit den hier präsentierten STM-Messungen bestätigen. Daher soll ausgehend von diesem Modell ein verbessertes entwickelt werden. Grundlage hierfür bildet die Annahme, dass CuPc auf Cu(111) eine einfache Überstruktur bildet. Die Ausrichtung der Einheitszelle selbst soll sich dabei an die von Buchholz *et al.* anlehnen, da dies ein Parameter ist, der sehr gut mit LEED bestimmt werden kann. Weiterhin muss die Einheitszelle ein wenig gestreckt werden, um mit den STM-Messungen übereinzustimmen und dem zuvor diskutierten Kriterium der Moleküldichte zu genügen.

Die Abbildung 4.50 zeigt das Ergebnis dieser Überlegungen. Die dargestellte Einheitszelle lässt sich durch eine ganzzahlige Matrix der Form

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 6 \\ 6 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

beschreiben. Die vorgeschlagene Einheitszelle hat eine Größe von $|\vec{a}| = 1,35 \text{ nm}$ auf $|\vec{b}| = 1,42 \text{ nm}$. Die beiden Einheitszellenvektoren bilden dabei einen Winkel von $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 89,1^\circ$. Damit decken sich die Größe der Ein-

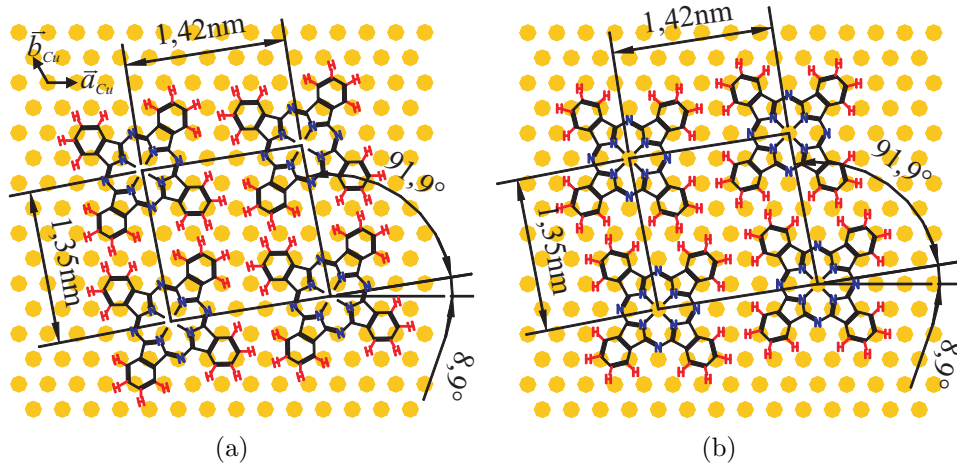


Abbildung 4.50: Eine mögliche Struktur und zwei mögliche Orientierungen der CuPc-Moleküle innerhalb der Einheitszelle. In Abbildung (a) orientieren sich die CuPc-Moleküle mit ihrer Achse, die durch zwei gegenüberliegende Arme gegeben ist, an der Winkelhalbierenden zwischen zwei Symmetrieachsen des Kupfersubstrats. Die CuPcs können aber auch um -15° gedreht (b) hierzu ausgerichtet sein, ohne sich zu überdecken.

heitszelle in Theorie und STM-Experiment innerhalb der Fehlergrenzen von 5 %.

Zur Verdeutlichung der Winkel zwischen den verschiedenen orientierten Einheitszellen dient die Abbildung 4.51. Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der CuPcs gibt es nur drei Domänen, die sich um einen Drehwinkel von 120° (oder einem Vielfachen hiervon) unterscheiden. Die Spiegelung an den Achsen des Substrats (gestrichelte Linien) ergibt nun nochmals drei Domänen. Insgesamt gibt es sechs Orientierungen der CuPc-Einheitszelle auf dem Kupfersubstrat. Eine entsprechende Zuordnung ist in Abbildung 4.49 leider nicht möglich, da hierzu der minimale Unterschied in den Längen der beiden Vektoren \vec{a} und \vec{b} für jeden Ausrichtung der Einheitszelle eindeutig bestimmt werden müsste. Die Längendifferenz von 0,07 nm ist mit dem STM aufgrund von Drift und Unsicherheiten bei der Kalibrierung nicht eindeutig zu vermessen.

Im STM-Bild 4.49 ließen sich als Winkel zwischen den verschiedenen Orientierungen 10° und 30° ablesen. Für beide Winkel gilt aufgrund der vorhandenen Drift ein Fehler von $\pm 5^\circ$. Diese Winkel lassen sich nun auch in dem obigen Modell bzw. in der Abbildung 4.51 wiederfinden. Zunächst sollen nur Einheitszellen betrachtet werden, die sich aus der Drehsymmetrie des Substrats ergeben. In der Abbildung 4.51 sind dies beispielsweise die grün

gezeichneten Einheitszellen. Zwischen dem Einheitszellenvektor \vec{a}_0 der einen Einheitszelle und dem Vektor \vec{b}_{120° der um 120° gedrehten Einheitszelle befindet sich ein Winkel von $28,1^\circ$. Dieser kann mit den zuvor diskutierten 30° identifiziert werden.

Jetzt soll die zweite Einheitszelle an einer entsprechenden Achse des Substrats gespiegelt werden. Der Einheitszellenvektor \vec{b}_{120° ist nun zu \vec{a}_0 um $10,2^\circ$ gedreht. Auch dies ist ein Wert, der experimentell im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt werden kann.

In der Abbildung 4.51 lassen sich noch weitere Winkel ablesen, z.B. $2 \times 8,9^\circ = 17,8^\circ$ als Winkel zwischen zwei gespiegelten Einheitszellen. Diese lassen sich in den vorliegenden STM-Messungen nicht wiederfinden. Dies schließt aber ihre Existenz nicht aus, da STM-Bilder mit molekularer Auflösung nur für einen sehr lokalen Bereich der Probe vorliegen und daher keine verlässliche Aussage diesbezüglich gemacht werden kann.

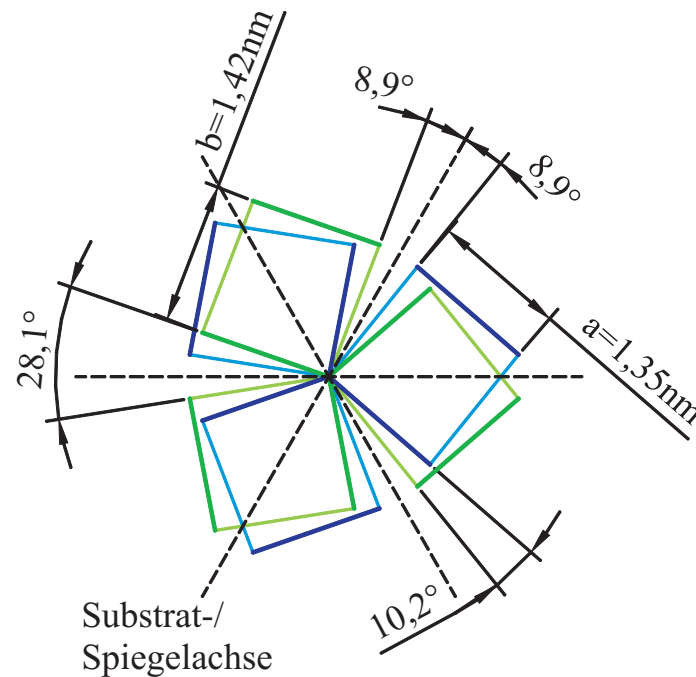


Abbildung 4.51: Es gibt insgesamt sechs Orientierungen der Einheitszelle auf dem Kupfersubstrat. Einheitszellen, die durch eine Rotation von 120° bzw. 240° ineinander übergehen, sind in der gleichen Farbe dargestellt. Die kurze Seite a der Einheitszelle ist durchgehend mit einem dickeren Strich dargestellt worden.

Die Ausrichtung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle ist weder mit den LEED-Messungen noch mit den präsentierten STM-Bildern zu klären.

Die STM-Messung in Abbildung 4.47 zeigt allerdings, dass es bei ansonsten identischer Einheitszelle zwei Orientierungen der Moleküle innerhalb der Einheitszelle gibt. Daher sind in Abbildung 4.50 zwei Vorschläge zur Orientierung gemacht. In Abbildung 4.50(a) sind die CuPc-Moleküle mit ihrer Diagonalen, die als Verbindungslinie zweier gegenüberliegender Arme gegeben ist, parallel zur Winkelhalbierenden zwischen Einheitszellenvektoren der Kupferoberfläche orientiert. Diese Orientierung findet sich später auch bei den CuPc/PTCDA-Mischschichten (siehe Kapitel 5.1) wieder. Denkbar ist aber auch die in Abbildung 4.50(b) dargestellte Konfiguration. In diesem Fall fällt eine Symmetrieachse (Verbindungslinie zwischen zwei „äußeren“ Stickstoffatomen) des Kupfer-Phthalocyanins mit einem Einheitszellenvektor der Kupferoberfläche zusammen. Beide Molekülorientierungen unterscheiden sich um einen Winkel von 15° . Ein Unterschied zwischen beiden Bildern ist auch, dass der Ansatzpunkt der Einheitszelle bezüglich des Kupfersubstrats variiert wurde, so dass die Moleküle möglichst symmetrisch zum Substrat liegen. Die Verschiebung ist allerdings zu klein, um sicher mit dem STM vermessen zu werden. In beiden Fällen sichergestellt, dass sich die Moleküle innerhalb der Einheitszelle nicht überlappen. Mit den Modellen vertretbar sind flach liegende Moleküle. Die scheinbare Verkippung in den STM-Bildern (vergleiche Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48) könnte also auch ein elektronischer Effekt sein, der auf die Wechselwirkung der Moleküle innerhalb der Schicht bzw. mit dem Substrat zurückgeht.

Anlassen der Probe

Um die Ordnung auf den Terrassen zu erhöhen, wurde die Probe mit einer linearen Temperaturrampe von 1 K/s angelassen. Die maximale Temperatur der Rampe lag mit 530 K unterhalb der Schwelle, bei der eine Desorption beobachtet wurde. Vergleiche hierzu auch Abbildung 4.46.

In Abbildung 4.52 ist eine Topografie der Probe nach dem Heizen dargestellt. Das Bild zeigt deutlich einzelne Moleküle in der zweiten Lage. Diese haben sich in kleineren Ketten zusammengefunden. Eine flächige Anordnung ist nicht zu erkennen. Die gleiche Probe zeigte übrigens ohne den Heizschritt und trotz der nominellen Bedeckung mit 1,4 Monolagen CuPc keine Moleküle in der zweiten Lage.

Entgegen der Erwartung scheint die Ordnung in der ersten Lage allerdings abgenommen zu haben. Man erkennt nur noch geordnete Bereiche, die einen maximalen Durchmesser von ca. 10 nm haben. Die geordneten Bereiche treten zwischen den Molekülen der zweiten Lage auf. Die Moleküle der zweiten Lage liegen also nicht auf geordneten Inseln, sondern dekorieren vielmehr die – häufig auftretenden – Domänengrenzen. Die bei Anlassen zugeführte Ener-

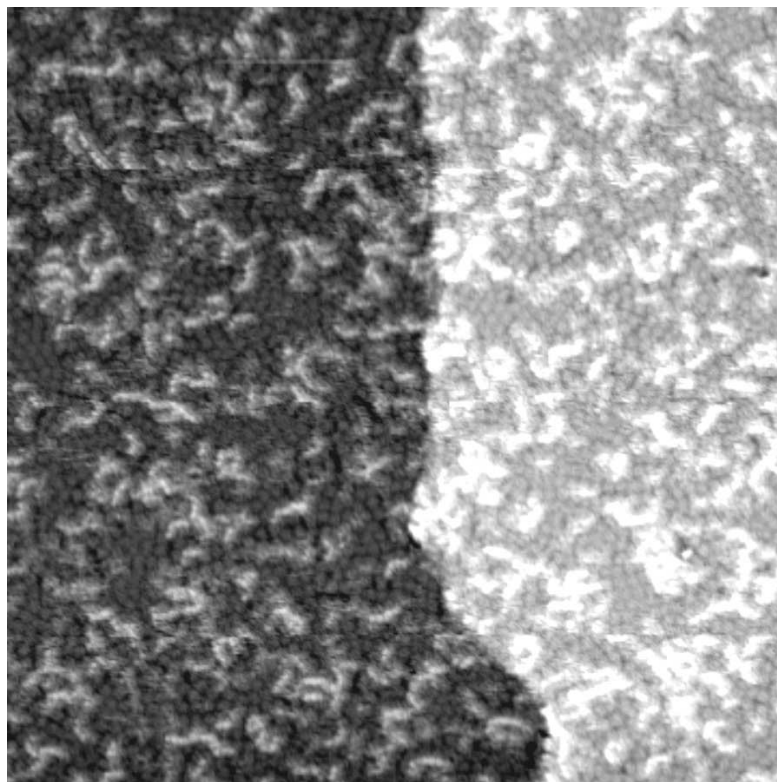


Abbildung 4.52: Die Probe, eine Cu(111)-Oberfläche mit 1,4 Monolagen CuPc, wurde mit einer linearen Temperaturrampe auf 530 K geheizt. Der dargestellte Bereich ist $90 \text{ nm} \times 90 \text{ nm}$ groß. Die STM-Parameter waren $U_{Bias} = +1,5 \text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 100 \text{ pA}$.

gie reicht aus, um die geordneten Strukturen der ersten Lage aufzubrechen. Gleichzeitig werden die diffundierenden Moleküle der zweiten Lage an diesen Störstellen gepinnt, so dass ein Schließen der Lücken beim Herunterkühlen verhindert wird.

Ein anderer Erklärungsansatz ist, dass die Moleküle durch das – doch recht moderate – Heizen teilweise zerstört wurden. Dem widersprechen allerdings unzählige Aussagen bezüglich der thermischen Stabilität von CuPc in der Literatur, z.B. in [64].

Kapitel 5

Wachstum heterogener Schichten

In dieser Arbeit wurde bisher nur die Wechselwirkung von Molekülen mit ihrer Umgebung in normaler Richtung betrachtet: PTCDA- und CuPc-Schichten wurden dazu in unterschiedlicher Dicke auf Cu(111) aufgebracht. Durch die Variation der Schichtdicke konnte hier die Wechselwirkung zum Substrat eingestellt werden. Interessant wäre es nun, verschiedene Moleküle übereinander aufzubringen. Das System CuPc auf C₆₀ [105, 106] ist hier ein Beispiel dafür, dass diese Herangehensweise zu erstaunlichen Resultaten führen kann: Einzelne CuPc-Moleküle führen auf den dicht gepackten Fullerenen eine exzentrische, behinderte Rotation durch. Markus Fendrich [107, 108] konnte diesen „Rotationspfad“ durch Force-Field-Rechnungen bestätigen.

Ein Problem bei diesem Ansatz bleibt aber: Die „untere“ Schicht muss in ihrer Struktur bekannt sein, um sinnvolle Aussagen über die Wechselwirkung der Moleküle machen zu können. Für PTCDA und CuPc auf Cu(111) (siehe vorheriges Kapitel) war die Präparation genau einer Molekülphase auf der Oberfläche nicht möglich. Andererseits zeigte das Wachstum der zweiten PTCDA-Lage, wie groß der Einfluss der ersten Lage auf diese ist. Das mit dem STM beobachtete Moiré-Muster (siehe Abbildung 4.14) hat schließlich seine Ursache in der Wechselwirkung der Lagen untereinander.

Die Präparation von heterogenen Schichten bietet nun einen zweiten Ansatz, um die Wechselwirkung verschiedener Adsorbate untereinander zu untersuchen. Hierbei werden Schichten präpariert, die mindestens zwei unterschiedliche Molekülarten enthalten. Interessant sind vor allem solche Systeme, die eine echte Mischung der beiden Molekülspezies zeigen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn sich Mischphasen¹ ausbilden. Wenn sich nun auch

¹Als Mischphase wird in dieser Arbeit eine Molekülphase bezeichnet, in der Moleküle

noch verschiedene Mischphasen ausbilden, kann man an ihnen unterschiedliche Molekül-Molekül-Wechselwirkung studieren. Dieser – sehr spezielle Fall – ist für CuPc/PTCDA auf Cu(111) gegeben. Einige Teilergebnisse wurden bereits durch den Autor der vorliegenden Arbeit in [109] veröffentlicht. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es in der Literatur bisher nur ganz wenige Beispiele für die Untersuchung an Mischphasen aus organischen Molekülen gibt. So beobachteten Ohtani *et al.* [110] eine Mischphase aus CO und Benzol auf Rh(111). Eine neuere Arbeit stammt von de Wild und Koautoren [111]. Hier wurde die Koadsorption von SubPc und C₆₀ auf Ag(111) untersucht. Im letztgenannten Fall wurden zwei Phasen in Abhängigkeit vom lokalen Mischungsverhältnis der Moleküle unterschieden.

5.1 Mischschicht PTCDA/CuPc auf Cu(111)

Im Gegensatz zu dem System CuPc/C₆₀ auf Au(111) [105, 106] bildet das System PTCDA/CuPc auf Cu(111) echte Mischphasen aus. Die Präparation der heterogenen Schichten ist allerdings nicht ganz trivial. Deshalb soll in einem ersten Unterkapitel auf die Details der Präparation eingegangen werden. In einem weiteren Abschnitt sollen dann die verschiedenen Strukturen, die CuPc und PTCDA ausbilden, näher charakterisiert werden. Dies ist die Grundlage für Messungen, die auf eine Variation des Mischungsverhältnisses eingehen. Das abschließende Unterkapitel zeigt erste tunnelspektroskopische Messungen, die einen Einblick in die lokale elektronische Struktur der Mischphasen gewähren.

5.1.1 Präparation der Mischschichten

Die Präparation der Mischschichten entspricht dem in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren der organische Molekularstrahlepitaxie². Die verwendete Knudsen-Zelle erlaubt zwar auch das gleichzeitige Verdampfen der Moleküle aus zwei Tiegeln, aber für die hier präsentierten Experimente wurde auf diese Möglichkeit verzichtet. Der Vorteil der sequentiellen Präparation ist, dass sich die Mengen der einzelnen Moleküle sehr genau dosieren lassen. Die Raten wurden wieder mittels des Quadrupolmassenspektrometers kontrolliert. Die Mengenangaben beziehen sich in diesem Abschnitt immer auf die Werte, die zuvor für reines PTCDA bzw. CuPc auf Cu(111) durch TDS-Messungen (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.2.1) bestimmt wurden. Diese Vorgehensweise ist

zweier Spezies ein regelmäßiges Muster bilden.

²Die *organic molecular beam epitaxy* leitet sich aus dem in der traditionellen Halbleiterfertigung üblichen MBE-Verfahren ab.

allerdings nur gerechtfertigt, wenn sich der Haftkoeffizient³ nicht durch die Wechselwirkung der Moleküle untereinander verändert. Hierzu mehr weiter unten.

Bei der sequentiellen Präparation stellt sich die Frage, in welcher Reihenfolge die Moleküle aufgebracht werden. Versuche, auf eine geschlossene PTCDA-Schicht CuPc aufzubringen, sind gescheitert. Obwohl ein Äquivalent von einer Monolage CuPc angeboten wurde, konnte dieses Molekül auf der Oberfläche mit dem STM nicht nachgewiesen werden.

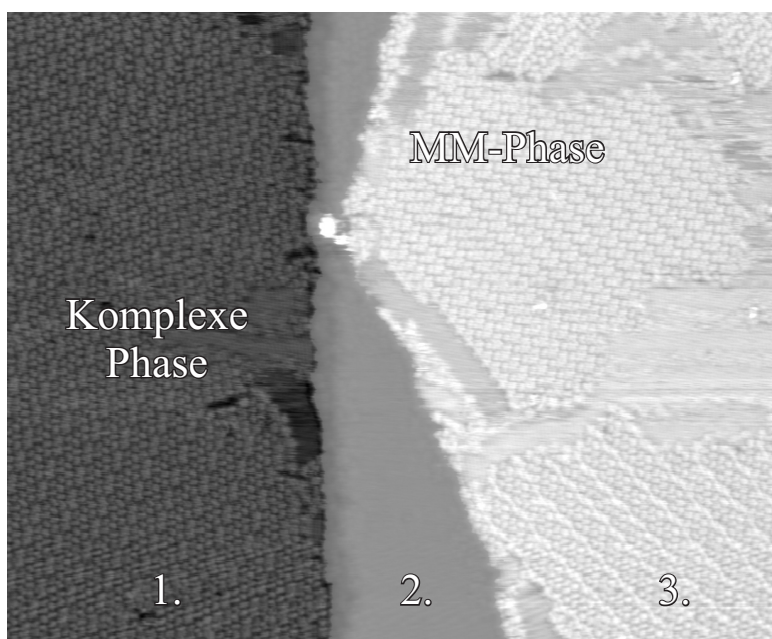


Abbildung 5.1: Das STM-Bild, $100\text{nm} \times 80\text{nm}$, zeigt eine Cu(111)-Oberfläche, auf der 0,45 Monolagen CuPc und 0,64 Monolagen PTCDA präpariert wurden. Die verwendeten Tunnelparameter sind: $U_{Bias} = -1\text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 10\text{ pA}$. Die Falschfarbendarstellung ist für dieses Bild nicht linear gewählt worden, um den Kontrast innerhalb der 1. und 3. Kupferstufe zu erhöhen.

Bringt man erst CuPc und dann PTCDA auf, können sehr wohl beide Moleküle auf der Oberfläche beobachtet werden. Die Abbildung 5.1 zeigt ein Beispiel für eine solche Probe. Hier wurden zunächst 0,45 Monolagen CuPc auf der Kuperoberfläche präpariert. Danach wurde der Oberfläche ein Äquivalent von 0,64 Monolagen PTCDA angeboten. Die Probe wurde nicht angelassen, d.h. sie hatte sowohl während der Präparation als auch während der Beobachtung im STM Raumtemperatur.

³Die englische Bezeichnung hierfür lautet *sticking coefficient*.

Auf dem Bild sind insgesamt drei Terrassen des Kupfers zu sehen. Auf der 1. und 3. haben sich Mischphasen ausgebildet. Auf der zweiten Terrasse ist keine Struktur zusehen. Dies legt nahe, dass sie entweder gar nicht oder mit einem zweidimensionalen Molekülgas belegt ist. Aber allein die Tatsache, dass es Bereiche ohne Struktur gibt, belegt, dass die einfache Rechnung $0,45 \text{ Monolagen CuPc} + 0,64 \text{ Monolagen PTCDA} = 1,09 \text{ Monolagen Gesamtbedeckung}$ nicht stimmt.

5.1.2 Charakterisierung der Mischschichten

Einen Überblick über die verschiedenen Mischphasen, die für das System CuPc/PTCDA auf Cu(111) beobachtet werden können, vermittelt die Abbildung 5.1. Neben der dominanten „Micky Maus“-Phase (MM-Phase) gibt es noch eine ganze Reihe von Strukturen, die im Folgenden unter dem Begriff „Komplexe Phasen“ zusammengefasst werden sollen. Die genannten Strukturen sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

Die MM-Phase

Die Abbildung 5.2 zeigt einen Bereich einer Probe, der komplett mit der MM-Phase bedeckt ist. Innerhalb des Bildes stoßen drei verschieden orientierte Domänen der MM-Phase aneinander. Die Pfeile verdeutlichen die Ausrichtung der Struktur. Die Richtung der Pfeile ist hierbei durch Reihen von CuPcs gegeben. Da die Pfeile gegeneinander um 120° verdreht sind, liegt die Vermutung nahe, dass die MM-Struktur an den Symmetrieachsen des Substrates ausgerichtet ist. Das eingesetzte Bild zeigt denselben Kupferkristall mit atomarer Auflösung. Der Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass sich die CuPc-Reihen, die auch der kurzen Seite der Einheitszelle entsprechen, nicht an den primitiven Achsen der Kupferoberfläche sondern an deren Winkelhalbierenden orientieren.

Innerhalb der Abbildung 5.2 stechen Einheiten bestehend aus zwei PTCDA-Molekülen und einem CuPc ins Auge. Dabei liegen die PTCDAs mit ihrer Längsseite parallel zu zwei aneinander angrenzende Seiten des CuPc. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen wird so maximiert. Je nach Qualität der Tunnelspitze erscheint diese Anordnung dann als ein großer Kreis (CuPc), an den zwei kleine Kreise (PTCDAs) angebracht sind. Diese Konfiguration entspricht dem Schattenbild der bekannten Disney-Figur „Micky Maus“. Daher der Name dieser Phase.

Die Periodizität der Struktur insgesamt ist durch zwei Vektoren der Länge $1,75 \pm 0,09 \text{ nm}$ bzw. $2,45 \pm 0,12 \text{ nm}$ gegeben. Diese schließen einen Winkel von 69° ein. In Abbildung 5.3 ist eine entsprechende Einheitszelle dem STM-

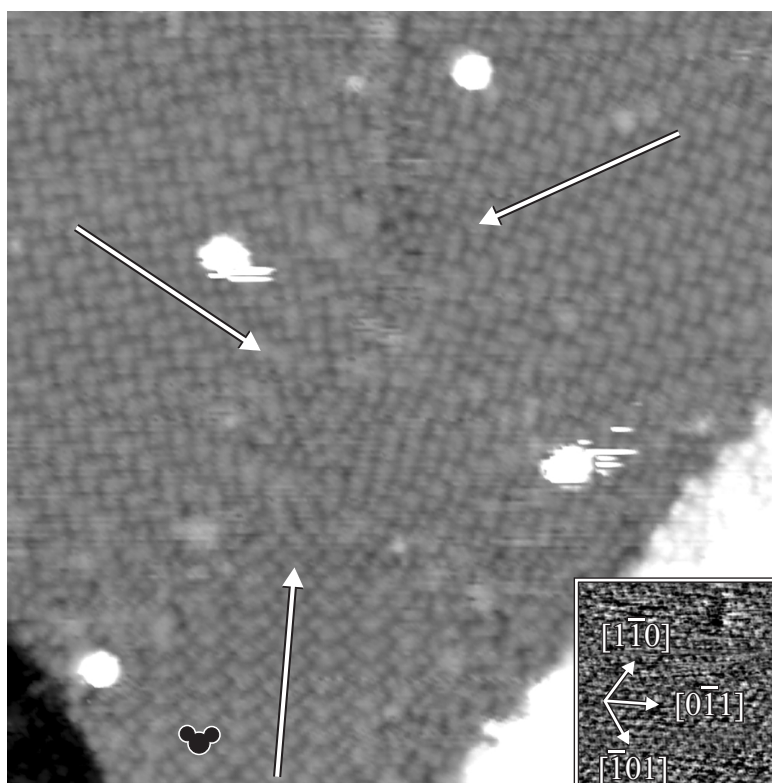


Abbildung 5.2: Drei verschiedene Domänen der MM-Mischphase. Das STM-Bild ist $55\text{nm} \times 55\text{nm}$ groß und wurde mit einer Tunnelspannung von $U_{Bias} = -2,3\text{V}$ und einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} = 2,0\text{pA}$ aufgenommen. Die Pfeile sind zueinander um 120° verdreht und deuten die Ausrichtung der Strukturen an. Eine „Micky Maus“-Einheit ist unten links markiert. Das eingesetzte Bild zeigt die Orientierung des Kupfereinkristalls. Die Parameter hierzu finden sich bei Abbildung 4.6.

Bild überlagert. Das Bild selbst ist mit einer neu präparierten Spitze aufgenommen und zeigt nicht nur intermolekularen Kontrast zwischen CuPc und PTCDA, sondern im Fall des CuPc auch intramolekularen Kontrast. Die „schärfere“ Spitze erlaubt dabei die eindeutige Identifikation von einem CuPc-Molekül und zwei PTCDAs pro Einheitszelle.

Die CuPc-Moleküle erscheinen in der Abbildung 5.3 vereinfacht als Kreuz. Hierbei erkennt man, dass die CuPcs mit je zwei ihrer „Arme“ parallel zur kurzen Seite der Einheitszelle orientiert sind. Dies ist insofern wichtig, da diese Seite auch mit einer Symmetrieachse des Cu(111)-Substrats zusammenfällt. Dies wurde bereits im Zusammenhang mit der Abbildung 5.2 diskutiert. Diese Symmetrie lässt sich auch auf die Einheitszelle der Mischphase

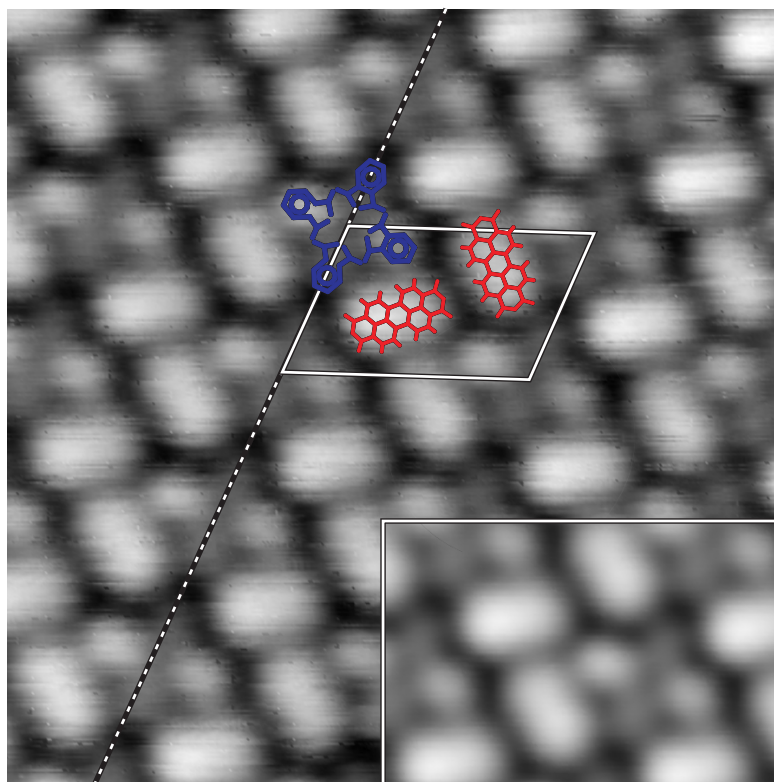


Abbildung 5.3: Die Detailansicht der MM-Phase ist $8,4 \text{ nm} \times 8,4 \text{ nm}$ groß. Das Bild wurde mit den STM-Parametern $U_{Bias} = -2,0 \text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 10,0 \text{ pA}$ aufgenommen. Eingezeichnet ist die Einheitszelle mit der vermuteten Lage der Moleküle. Die gestrichelte Linie stellt eine Symmetrieachse dar. Das rechts unten eingesetzte Bild entstand durch Mittelung der Daten über die Einheitszellen innerhalb des Bildes.

erweitern: Sie ist spiegelsymmetrisch bezüglich dieser Achse aufgebaut. Eine entsprechende Spiegelachse wurde in Abbildung 5.3 eingezeichnet.

Betrachtet man die Korrugation innerhalb der CuPc-Moleküle in Abbildung 5.3 genauer, so stellt man fest, dass zwei der vier „Arme“ höher erscheinen. Dies ist insofern beachtenswert, als dass sich die hellen „Arme“ gegenüber liegen. Damit wird die C_{4h} -Symmetrie der isolierten Moleküle auf eine C_{2h} -Symmetrie reduziert. Diese reduzierte Symmetrie der CuPc-Moleküle entspricht dabei der Spiegelsymmetrie der MM-Phase. Das normalerweise flache CuPc-Moleküle kann daher nicht einfach nur verkippt sein. Die lokale Zustandsdichte muss durch die angelagerten PTCDA-Moleküle verzerrt sein.

Die Ausrichtung der PTCDA-Moleküle ist sicherlich nicht nur auf die Wechselwirkung mit den CuPc-Molekülen zurückzuführen. Je zwei PTCDA-

Moleküle sind rechtwinklig zueinander angeordnet. Die Anordnung findet sich auch bei der *herringbone*- und der *square*-Phase. Beide Phasen wurden für dünne PTCDA-Filme auf Cu(111) innerhalb von Kapitel 4.1.2 beschrieben. Diese Ausrichtung der Moleküle hat ihre Ursache in der Wechselwirkung der Partialladungen. Gemäß Kapitel 3.2.1 tragen die Dianhydridgruppen eine negative Partialladung. Durch den 90°-Winkel zeigt diese Partialladung des einen Moleküls auf den Perylenkern des zweiten Moleküls, der eine positive Partialladung trägt. Die Tatsache, dass keine Mischphasen beobachtet wurden, wenn zuerst PTCDA und dann CuPc aufgedampft wurde, ist ein weiteres Indiz für die Stärke dieser Bindung: Die von dem PTCDA während des Aufdampfens ausgebildete *herringbone*-Struktur konnte durch die zusätzlich aufgebrachten CuPc-Moleküle nicht mehr aufgebrochen werden. Die Energiebarriere hierfür ist zu hoch.

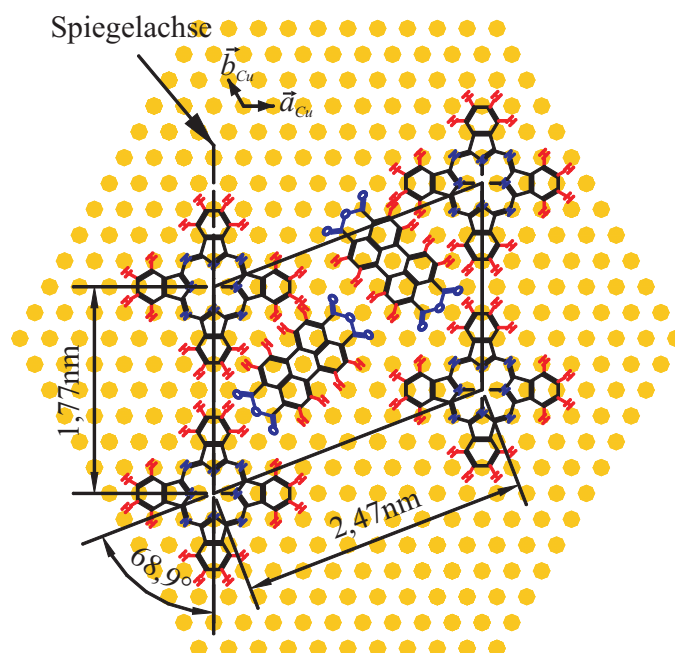


Abbildung 5.4: Modell der MM-Mischphase, die CuPc und PTCDA auf Cu(111) ausbilden.

Mit den experimentellen Daten lässt sich das in der Abbildung 5.4 dargestellte Modell stützen. Die exakte Position der Moleküle bezüglich des Kupfersubstrats lässt sich durch die Experimente nicht festlegen. Allerdings gibt es einige Argumente für die dargestellte Wahl: Die CuPc-Moleküle müssen entlang einer durch die Kupferatome vorgegebenen Linie adsorbiert sein. Bezüglich dieser Linie, die gleichzeitig die Winkelhalbierende zwischen zwei primitiven Achsen des Kupfersubstrats ist, wurde eine Spiegelsymmetrie der

CuPc-Moleküle und der gesamten Einheitszelle beobachtet. Aufgrund der zuvor diskutierten C_{2h} -Symmetrie der CuPc-Moleküle erscheint die Wahl der Muldenlage mehr sinnvoll, da sie dieselbe Symmetrie besitzt.

Die Lage der PTCDAs ergibt sich aus der experimentellen Beobachtung, dass je zwei PTCDAs spiegelsymmetrisch zu einem CuPc liegen. Die einzelnen PTCDA sind dabei parallel zu einer Seite des CuPc ausgerichtet. Der genaue Adsorptionsplatz wurde nun so festgelegt, dass die Benzolgruppen einen möglichst großen Überlapp zu den darunter liegenden Kupferatomen haben.

Außerdem wurde wieder eine einfache Überstruktur angenommen, da kein Moiré-Muster innerhalb der MM-Phase gefunden wurden. Für die MM-Phase kann folgende ganzzahlige Epitaxiematrix angegeben werden:

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 8 \\ 11 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

Bei bekannter Größe der Kupfereinheitszelle ergeben sich damit zwei Vektoren der Länge $|\vec{a}| = 1,77 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 2,47 \text{ nm}$. Diese schließen einen Winkel von 69° ein. Damit entspricht die postulierte Einheitszelle innerhalb der Fehlergrenzen den experimentellen Daten.

Komplexe Phasen

Bei den komplexen Phasen handelt es sich um eine Gruppe von Strukturen, die ein gemeinsames Merkmal haben: Die Einheitszelle wird an zwei gegenüberliegenden Seiten durch eine charakteristische Reihe aus CuPc-Molekülen begrenzt. Die Anzahl der von diesen Linien eingeschlossenen PTCDAs unterscheidet die verschiedenen komplexen Phasen. Die Abbildung 5.5 zeigt, dass mindestens drei Phasen unterschieden werden können. Angemerkt sei hier, dass sich entlang der Reihen auch ihre Struktur ändern kann. Während im unteren Teil des Bildes die Sequenz B-C-A-C-C-... zu finden ist, liegt im oberen Bereich die Reihenfolge C-B-B-B-C-... vor. In der Mitte des Bildes sind daher entsprechende Fehlstellen zu finden.

Die Abbildung 5.7 zeigt den Übergang zwischen der MM-Phase und den komplexen Phasen (KP). Die Pfeile deuten hier die Lage einiger CuPc- bzw. PTCDA-Moleküle an. Es ist deutlich zu sehen, dass es zwischen der MM-Phase und den beiden mit B und C gekennzeichneten Phasen keine gemeinsame Achse gibt, obwohl alle Einheitszellen durch CuPc-Reihen auf zwei gegenüberliegenden Seiten begrenzt werden. Der Schlüssel liegt in der inneren Struktur der Reihen: In der MM-Phase bilden die CuPc Ketten der Reihenfolge a-a-.... Betrachtet man die komplexen Phasen, so findet man eine Sequenz a-a-b-b-c-c-... Die CuPc-Reihen zeigen hier einen regelmäßigen

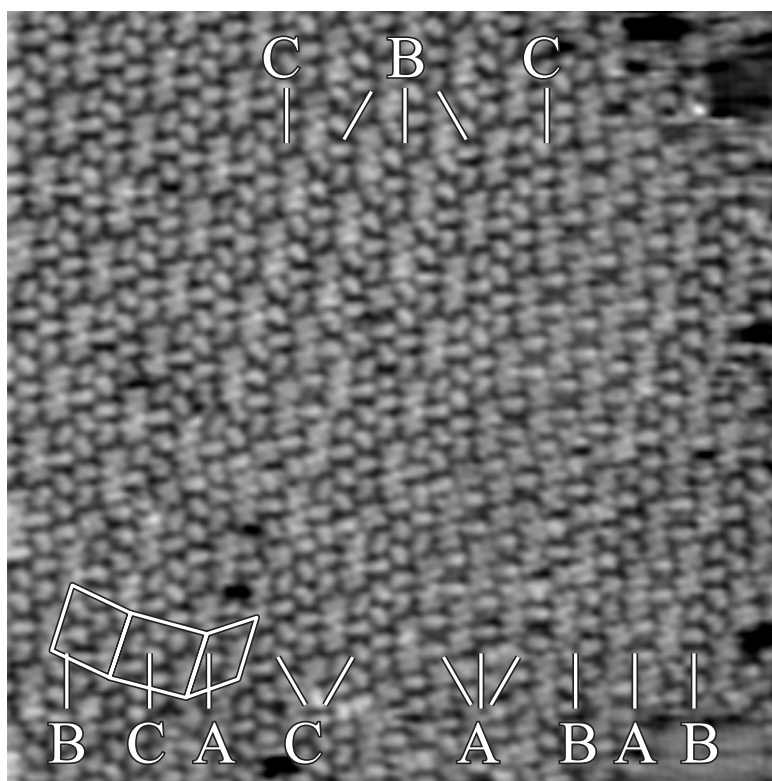


Abbildung 5.5: Die verschiedenen komplexen Phasen sind mit A, B und C markiert. Die Einheitszellen werden durch Vierecke verdeutlicht. Das STM-Bild stellt einen $38 \text{ nm} \times 38 \text{ nm}$ großen Ausschnitt von Abbildung 5.1 dar.

Versatz. Hieraus ergeben sich zwei Konsequenzen: Zum Einen enthalten alle komplexen Phasen zwei CuPc-Moleküle pro Einheitszelle, die MM-Phase dagegen nur eines. Zum Anderen haben die CuPc-Reihen der komplexen Phasen (Verbindungsline a-b-c-...) eine andere Ausrichtung als die der MM-Phase. Da die CuPc-Reihen ein gemeinsames Element der komplexen Phasen sind, bilden sie – zumindest für zwei Seiten – die Domänengrenzen zwischen den verschiedenen Strukturen.

Aus der Abbildung 5.5 lässt sich auch die Anzahl der PTCDA-Moleküle pro Einheitszelle bestimmen: Die Einheitszelle der A-Struktur besteht aus zwei CuPcs und zwei PTCDAs. Der mit B gekennzeichnete Bereich repräsentiert eine Einheitszelle mit zwei CuPc- und nur vier PTCDA-Molekülen. Die Einheitszelle der C-Struktur enthält zwei CuPc- und sechs PTCDA-Moleküle. Entsprechende Modelle für die verschiedenen Einheitszellen finden sich in Abbildung 5.6.

Die A-Struktur konnte nur in sehr kleinen Bereichen gefunden werden.

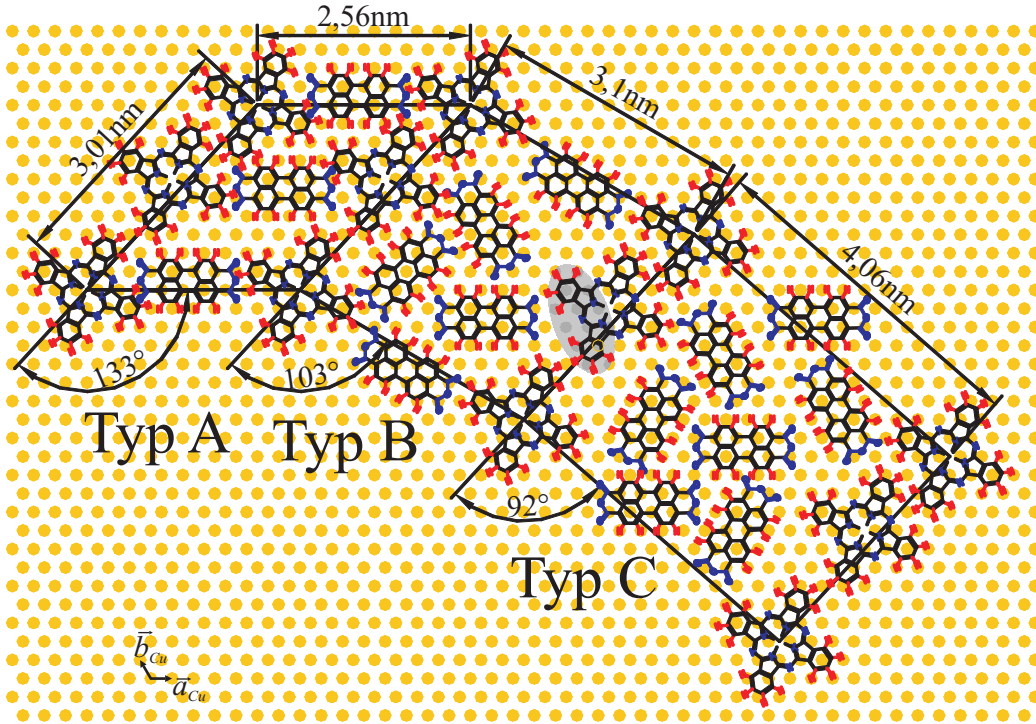


Abbildung 5.6: Zur Diskussion gestellte Modelle für die Einheitszellen der verschiedenen komplexen Phasen. Die Einheitszelle auf der linken Seite hat ein Verhältnis von zwei CuPc zu zwei PTCDA. Die mittlere Einheitszelle enthält zwei CuPc und vier PTCDA. Mit zwei CuPc und sechs PTCDA ist die rechte Einheitszelle die größte.

Die zuvor bereits diskutierte Abbildung 5.5 stellt den größten Bereich dar, innerhalb dessen mehrere A-Streifen beobachtet werden konnten. Diese Phase tritt nur als Übergang zwischen B und C bzw. am Rand von Inseln auf. Die Einheitszellenvektoren haben eine Länge von $|\vec{a}| = 3,01 \pm 0,15 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 2,56 \pm 0,13 \text{ nm}$. Sie schließen einen Winkel von $130 \pm 5^\circ$ ein. Im Vergleich zu den anderen Phasen erscheinen die beiden PTCDA der Einheitszelle etwas erhöht. Die Einheitszelle kann – wenn sie als einfache Überstruktur angesehen wird – durch den in Abbildung 5.6 gemachten Strukturvorschlag dargestellt werden. Die Einheitszelle wird durch eine Matrix der Form

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 13 & 10 \\ 10 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

repräsentiert. Dabei ist jedes Matrixelement auf ± 1 bestimmt. Bei bekannter Packungsdichte der Kupferatome ergibt sich hierbei eine Einheitszelle mit Kantenlängen von 3,01 nm und 2,56 nm. Die beiden Vektoren der Einheitszelle

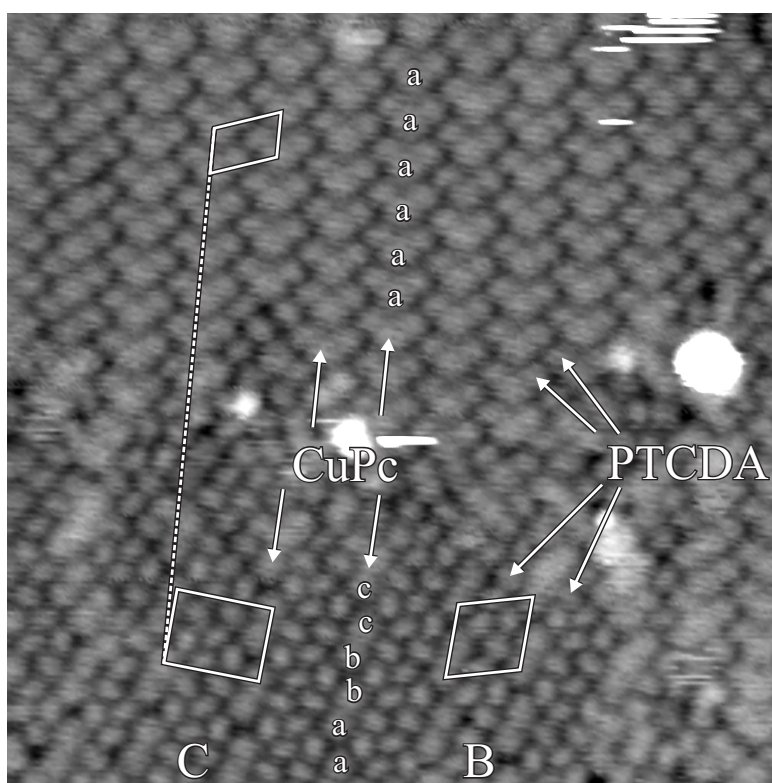


Abbildung 5.7: Übergang zwischen der MM-Phase und den komplexen Phasen. Im oberen Bereich der $33 \text{ nm} \times 33 \text{ nm}$ großen Topografie ist die MM-Phase zu sehen. Unten im Bild sind zwei Strukturen zu sehen, die der Gruppe der komplexen Phasen zugeordnet werden können. Das Bild wurde mit $U_{\text{Bias}} = -2,2 \text{ V}$ und $I_{\text{Tunnel}} = 2,0 \text{ pA}$ aufgenommen.

schließen einen Winkel von 133° ein. Damit entsprechen diese Werte sehr genau den experimentellen.

Das in Abbildung 5.6 vorgeschlagene Strukturmodell berücksichtigt insbesondere die Tatsache, dass alle komplexen Phasen als gemeinsamen „Baustein“ die CuPc-Reihen haben. Daher ist der obere Zeilenvektor mit seinen Elementen 13 und 10 für alle komplexe Phasen gleich. Die exakte Lage der CuPc-Moleküle konnte nicht anhand der STM-Daten bestimmt werden. Sie orientiert sich an dem Modell der reinen CuPc-Phase auf Cu(111) (siehe Kapitel 4.2). Die Symmetrie der gewählten Muldenlage entspricht dabei am ehesten der des CuPc-Moleküls.

Die Lage und Orientierung der PTCDA-Moleküle innerhalb der A-Einheitszelle ist so gewählt worden, dass diese nicht mit den CuPcs überlagern. Vor allem im Vergleich zu den anderen komplexen Phasen ist der

Abstand der PTCDA's zu den CuPcs sehr klein. Berücksichtigt man außerdem, dass die PTCDA's in dieser Phase erhöht erscheinen, ist eine Verkipfung der PTCDA's entlang ihrer langen Seite wahrscheinlich. Außerdem wird für beide PTCDA's ein äquivalenter Adsorptionsplatz angenommen. Diese Annahme gründet sich auf die experimentelle Beobachtung, dass die Moleküle in der STM-Topografie gleich erscheinen.

Die Abbildung 5.8 zeigt die Typ B-Phase. Sie ist durch eine fast gleichschenklige Einheitszelle gegeben: $|\vec{a}| = 3,01 \pm 0,15 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 3,05 \pm 0,15 \text{ nm}$. Der Winkel zwischen den beiden Einheitszellenvektoren ist $104,0 \pm 3^\circ$. Die Fehler der Längen wurden wieder mit einer fünfprozentigen Unsicherheit der Kalibrierung abgeschätzt. Der statistische Fehler ist eine Größenordnung kleiner.

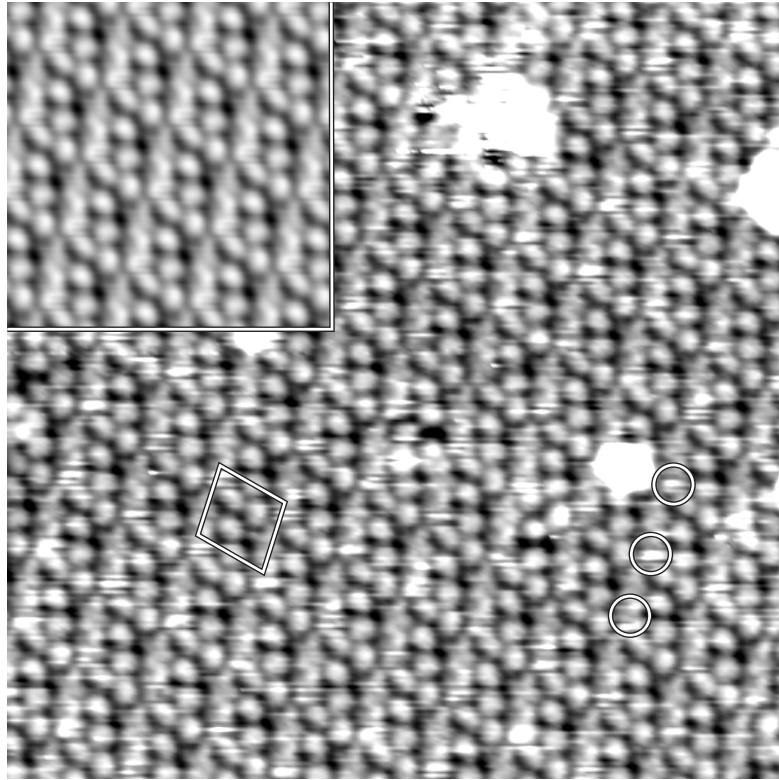


Abbildung 5.8: $32 \text{ nm} \times 32 \text{ nm}$ großer Bereich mit der Typ B-Phase. Das STM-Bild wurde mit einer Tunnelspannung von $U_{Bias} = 2,0 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} = 15,0 \text{ pA}$ aufgenommen. Die Einheitszelle ist durch ein Viereck markiert. Die Kreise markieren einige charakteristische Störungen. Das eingesetzte Bild oben links zeigt einen Bereich, der durch Mittelung über die Einheitszelle berechnet wurde.

Die experimentellen Daten der Typ B-Phase lassen sich sehr gut mit dem Modell in Abbildung 5.7 erklären. Die Einheitszelle wird hierbei durch eine Matrix der Form

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 13 & 10 \\ 7 & 7 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

dargestellt. Die Einheitszelle ist damit – ausgehend vom Kupferkristallgitter – durch $|\vec{a}| = 3,01 \text{ nm}$, $|\vec{b}| = 3,1 \text{ nm}$ und einen Winkel von 103° gegeben.

Die CuPc-Reihen der Typ B-Struktur unterscheiden sich in einem Detail von denen der anderen komplexen Phasen: Abbildung 5.8 zeigt die CuPcs mit intramolekularer Auflösung. Es ist deutlich zu sehen, dass mit den Molekülen auch eine Störung der Topografie verbunden ist, von denen einige in Abbildung 5.8 durch Kreise markiert wurden. Sehr gut sichtbar ist dieser Effekt auch in der Abbildung 5.16, die weiter hinten im Zusammenhang mit den tunnelspektroskopischen Messungen diskutiert wird. Die Sprünge in der Topografie sind allerdings nur mit einem der zwei CuPcs innerhalb der Einheitszelle verknüpft. Eine genaue Analyse zeigt, dass die Störung sogar nur auf die Hälfte des CuPcs beschränkt ist, die direkt an der Versetzung der CuPc-Reihen liegt. Insbesondere ist die Störung nicht von einer zur folgenden Rasterzeile reproduzierbar.

Die Ursache für dieses Phänomen kann ein starke attraktive Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze sein. Diese führt zu einer Verkipfung bzw. zu einer Anhebung des Moleküls. Die Höhe der Störung von $0,02 \text{ nm}$ entspricht der hierfür charakteristischen Größenordnung. Die um einen Faktor zehn höheren Inseln, die ebenfalls innerhalb der abgebildeten Region beobachtet werden können, können dagegen mit Sicherheit einer weiteren Lage der Adsorbate zugeordnet werden. Der Effekt ist deswegen nur auf ein Molekül der Einheitszelle beschränkt, da dieses weniger stark in die Matrix eingebunden ist. Ein entsprechender Bereich wurde in der Abbildung 5.6 grau hinterlegt.

Die dritte komplexe Phase ist für einen größeren Probenbereich in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Auswertung der STM-Bilder ergibt eine mit $92 \pm 3^\circ$ nahezu rechtwinklige Einheitszelle. Die beiden Seiten sind durch $|\vec{a}| = 3,05 \pm 0,15 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 3,96 \pm 0,20 \text{ nm}$ geben.

Die Abbildung 5.9 zeigt nicht nur die mögliche Einheitszelle, sondern auch eine Symmetriezelle. Bezüglich des Mittelpunktes dieses Rhombus gibt es eine Punkt-Dreh-Symmetrie. Dies wurde insbesondere bei der Konstruktion des Modells in Abbildung 5.7 berücksichtigt. Die dargestellte Einheitszelle ist durch die Matrix

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 13 & 10 \\ 6 & 12 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{Cu} \\ \vec{b}_{Cu} \end{pmatrix}$$

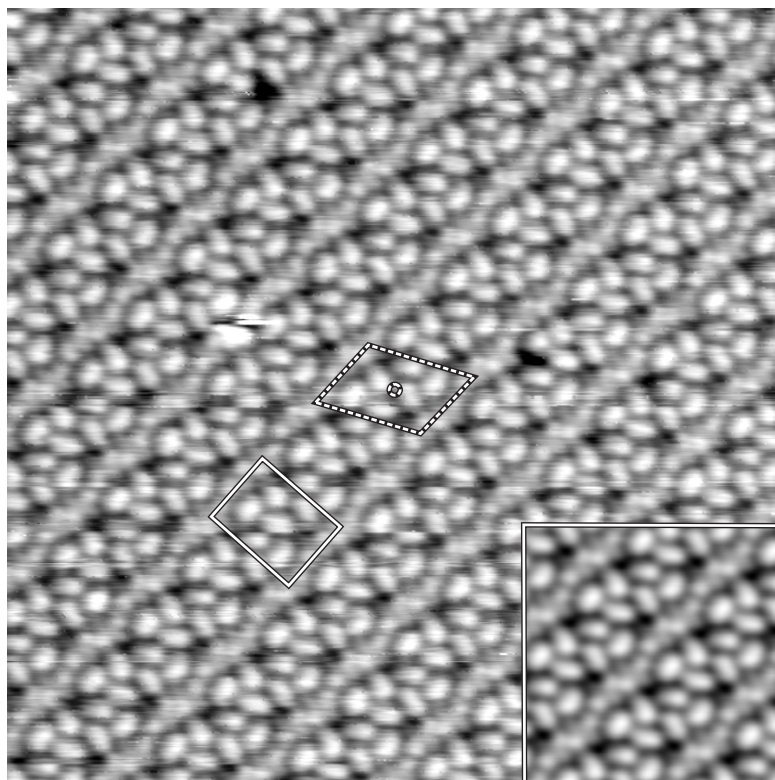


Abbildung 5.9: Das STM-Bild stellt einen 30nm auf 30nm großen Bereich mit der Typ C-Phase dar. Die angelegte Tunnelspannung lag bei $U_{Bias} = -1,4 \text{ V}$, der Sollwert für den Tunnelstrom bei $I_{Tunnel} = 10,0 \text{ pA}$. Das durchgezeichnete Rechteck verdeutlicht die Einheitszelle. Das gestrichelt gezeichnete Viereck entspricht einer Symmetriezelle. Der Bereich unten rechts entstand durch Mittelung über die Einheitszelle.

gegeben. Dies entspricht einer Einheitszelle mit den Vektoren $|\vec{a}| = 3,01 \text{ nm}$ und $|\vec{b}| = 4,06 \text{ nm}$, die einen Winkel $\angle(\vec{a}, \vec{b}) = 92^\circ$ einschließen. Wieder gibt es innerhalb der experimentellen Fehler eine Übereinstimmung. Die Tabelle 5.1 fasst die wesentlichen Parameter aller Mischphasen zusammen.

Vergleich der Moleküldichten

Die Abbildung 5.10 (ebenso wie die Tabelle 5.1) vergleicht die Moleküldichten für die verschiedenen diskutierten Phasen. Das Diagramm enthält auch die Werte der reinen CuPc- bzw. PTCDA-Phasen, wie sie in Kapitel 4 diskutiert wurden. Die Werte für die Moleküldichten sind dabei unabhängig von der Art des Moleküls – CuPc oder PTCDA – angegeben und beziehen sich auf

Phase	MM		A		B		C	
	STM	Mod.	STM	Mod.	STM	Mod.	STM	Mod.
a in nm	1,75	1,77	3,01	3,01	3,01	3,01	3,05	3,01
Δa in nm	0,09		0,15		0,15		0,15	
b in nm	2,45	2,47	2,56	2,56	3,05	3,10	3,96	4,06
Δb in nm	0,12		0,13		0,15		0,20	
$\angle(\vec{a}, \vec{b})$	111 °	111 °	130 °	133 °	104 °	103 °	92 °	92 °
$\Delta\angle(\vec{a}, \vec{b})$	3 °		5 °		3 °		3 °	
#CuPc	1		2		2		2	
#PTCDA	2		2		4		6	
Moleküldichte in 10^{13}cm^{-2}	7,36		7,07		6,59		6,55	

Tabelle 5.1: Vergleich der experimentellen (STM) und postulierten (Mod.) Daten der verschiedenen Mischphasen. Weiterhin werden die Anzahl (#) der Moleküle pro Einheitszelle und die Moleküldichte für die CuPc/PTCDA-Phasen gegenübergestellt.

die Gesamtanzahl der Moleküle pro Flächeneinheit. Die Konzentration der Moleküle, die auf der X-Achse aufgetragen ist, ergibt sich aus der Anzahl der Moleküle einer Spezies dividiert durch die Gesamtzahl der Moleküle in der Einheitszelle.

Die am wenigsten dicht gepackte reine Phase, in diesem Fall CuPc mit $5,20 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, sollte die untere Grenze für die Moleküldichte markieren, da das Auftreten einer Mischphase an sich schon einen Energiegewinn gegenüber den reinen Phasen darstellt. Dies ist tatsächlich der Fall.

Umgekehrt würde man naiv erwarten, dass keine Mischphase dichter als die reinen Phasen sein kann. Ein einfaches Beispiel soll dies verdeutlichen: Füllt man – gleich große – Kugeln in einen Behälter, so wird sich eine Packungsdichte einstellen, die im Wesentlichen von der Größe der Kugeln abhängt. Die Anzahl der Kugeln lässt sich nur in geringem Masse durch die Art der Packung verändern. Nimmt man kleinere Kugeln, so lassen sich hiervon mehr in den Behälter abfüllen. Was geschieht nun aber, wenn man kleine und große Kugeln mischt? Die kleinen Kugeln können den Raum zwischen den großen Kugeln ausfüllen. Damit können im Vergleich zu dem Behälter, der nur große Kugeln enthielt, mehr Kugeln – kleine und große Kugeln zählen hier gleichermaßen – in den Behälter gefüllt werden. Je höher dabei der Anteil der kleinen Kugeln, desto mehr Kugeln lassen sich im Behälter unterbringen.

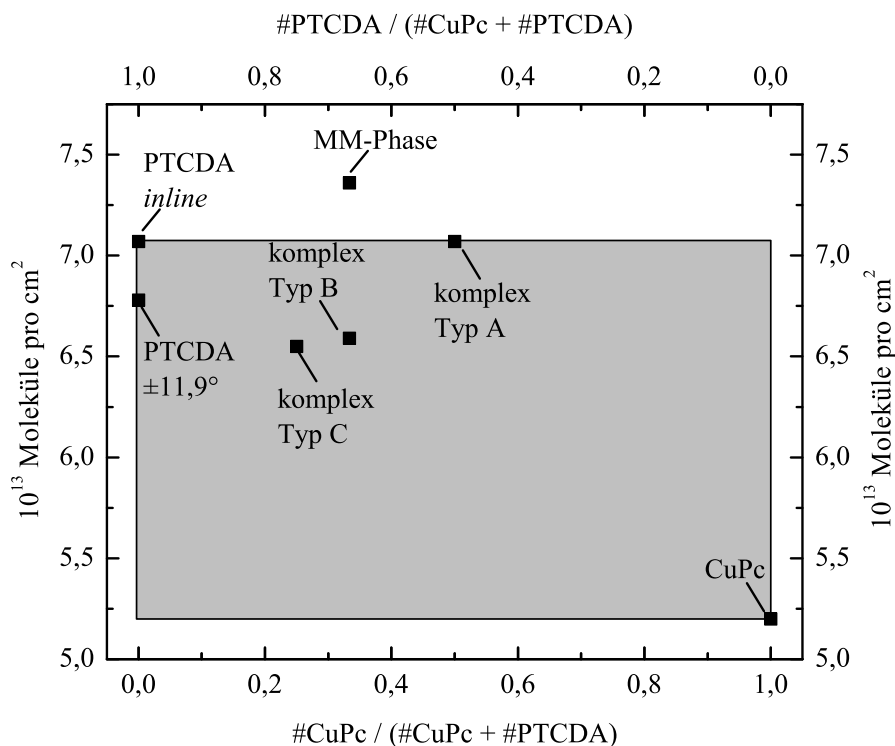


Abbildung 5.10: Die Moleküldichten der CuPc/PTCDA-Mischphasen wurde als Funktion der Konzentration der jeweiligen Molekülspezies innerhalb der Einheitszelle aufgetragen. Der grau hinterlegte Bereich markiert das Intervall, dass durch die dichteste PTCDA-Phase und die CuPc-Phase gegeben ist.

Die obere Grenze ist in diesem Fall dadurch gegeben, dass der Behälter zu 100 % mit kleinen Kugeln gefüllt wird.

In diesem Fall sollte die *inline*-Phase des PTCDA die obere Grenze für die Moleküldichte markieren. Ihre Dichte liegt bei $7,07 \times 10^{13} cm^{-2}$. Die komplexen Phasen liegen innerhalb des Intervalls, das durch die *inline*- bzw. die CuPc-Phase gegeben ist. Erstaunlicherweise liegt aber der Wert der MM-Phase mit $7,36 \times 10^{13} cm^{-2}$ etwas höher als der Wert der reinen PTCDA-Phase. In obigem Bild kann dies nur erreicht werden, wenn man von der kompakten Form der Kugel abweicht. Dies ist natürlich für die realen Moleküle erfüllt. Im Extremfall greifen die verschiedenen Spezies wie Schlüssel und Schloss ineinander bzw. die Moleküle der Sorte A umschließen die der Sorte B. Außerdem dürfen sie nicht als starrer Körper mit einer harten Schale angesehen wer-

den, da die Moleküle mit ihrer Umgebung wechselwirken. Insgesamt spricht also die Tatsache, dass die MM-Phase eine höhere Moleküldichte hat als die reinen Phasen, für eine relative starke Wechselwirkung zwischen den CuPcs und PTCDAs in dieser Konfiguration.

Für die Typ A-Phase erhält man eine Moleküldichte von $7,07 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, für die Typ B-Phase von $6,59 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ und für die Typ C-Phase von $6,55 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Innerhalb der Gruppe der komplexen Phasen hat die Typ A-Phase die dichteste Molekülpackung. Ihre Moleküldichte entspricht der *inline*-Phase des reinen PTCDAs. Dies ist erstaunlich, da sie Kupfer-Phthalocyanin- und PTCDA-Moleküle in gleicher Anzahl erhält. Erhöht man dagegen den Anteil der PTCDAs, wie dies für die Typ B- bzw. Typ C-Phase gegeben ist, so fällt die Moleküldichte sogar unter den Werte der $\pm 11,9^\circ$ -Phase. Es ist daher nicht verwunderlich, dass diese Phasen in den Abbildungen 5.8 und 5.9 weniger dicht gepackt erscheinen. Die Tatsache, dass die MM-Phase dasselbe Verhältnis von CuPc- zu PTCDA-Molekülen wie die Typ B-Phase aufweist, lässt darauf schließen, dass die Verteilung der verschiedenen Phasen nicht nur vom Mischungsverhältnis der Moleküle sondern auch von der Gesamtbedeckung abhängig ist.

5.1.3 Variation des Mischungsverhältnisses

Die Verteilung der verschiedenen Mischphasen lässt sich sehr gut anhand von Abbildung 5.11 vermessen. Das relativ große STM-Bild wurde mit sehr vielen Punkten aufgenommen. So erhält man nicht nur einen Eindruck von der Topografie der Cu(111)-Oberfläche, sondern kann auch die molekularen Strukturen auf den Terrassen identifizieren. Dabei können vier Bereiche unterschieden werden: Eine reine CuPc-Phase, die MM-Phase, die komplexen Phasen sowie Bereiche, die entweder gar nicht oder mit einem 2D-Molekülgas belegt sind. Die Abbildung 5.12 stellt in Form einer Kuchengrafik die entsprechenden Flächenanteile dar.

Der sauberen Kuperoberfläche wurden während der Präparation zuerst 0,25 Monolagen CuPc angeboten. Danach wurden 0,37 Monolagen PTCDA aufgebracht. Legt man die Moleküldichten der *inline*-PTCDA-Phase und der CuPc-Phase zu Grunde, kommen formal auf jedes CuPc-Molekül zwei PTCDAs. Dies entspricht dem Molekülverhältnis in der MM-Phase bzw. der Typ B-Phase, die damit bevorzugt auf der Probe vorkommen sollten.

Der Großteil der Probe ist mit den verschiedenen komplexen Phasen bedeckt. Auf sie entfallen 41 % der Fläche. Hierbei hat allerdings die Typ A-Phase, die CuPc und PTCDA in gleichen Anteilen enthält, nur einen sehr kleinen Anteil. Da mehr PTCDA als CuPc aufgedampft wurde, war dies auch zu erwarten. Die Anteile der Typ B- bzw. Typ C-Phase sind dagegen

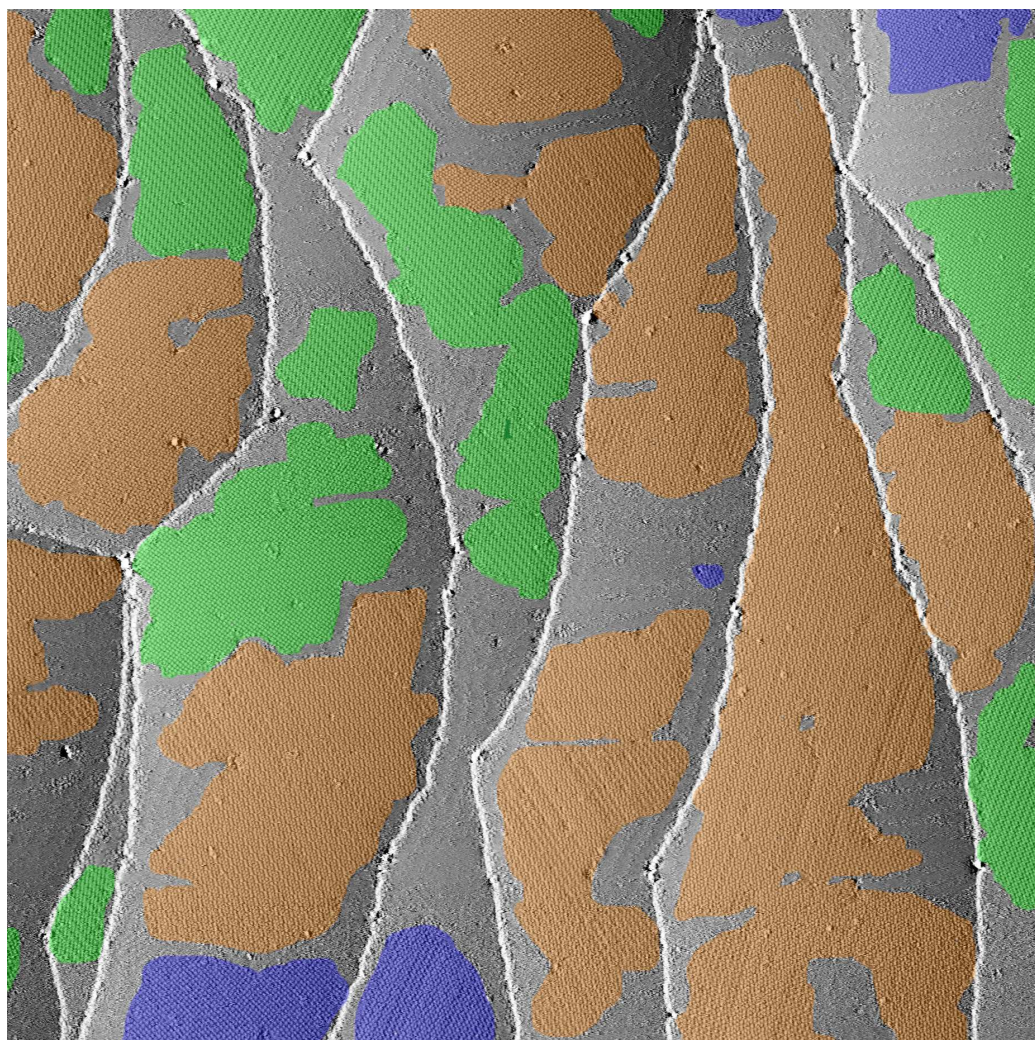


Abbildung 5.11: Cu(111) mit verschiedenen Mischphasen CuPc-PTCDA. Der dargestellte Bereich der Probe, die mit 0,25 Monolagen CuPc und 0,37 Monolagen PTCDA belegt wurde, ist $320\text{ nm} \times 320\text{ nm}$ groß. Das Bild wurde mit einer Tunnelspannung von $U_{Bias} = -1,0\text{ V}$ und einem Tunnelstrom von $I_{Tunnel} = 10,0\text{ pA}$ aufgenommen. Die Bereiche, die mit der MM-Phase belegt sind, sind grün hinterlegt. Die komplexen Phasen sind orange maskiert. In den blauen Bereichen findet sich eine reine CuPc-Phase.

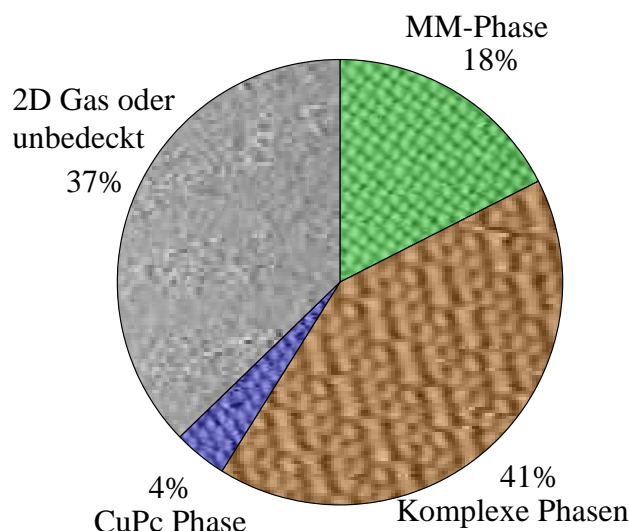


Abbildung 5.12: Aus Abbildung 5.11 ermittelte Flächenanteile der verschiedenen Strukturen.

ungefähr gleich groß.

Immerhin 18 % der Probe sind mit der MM-Phase belegt, die sich ebenso wie die Typ B-Phase durch ein Verhältnis von einem CuPc zu zwei PTCDA auszeichnet. Ein Anteil von 4 % ist mit einer reinen CuPc-Phase bedeckt. Da die Probe nicht angelassen wurde, reichte die Energie der nachträglich aufgedampften PTCDA-Moleküle eventuell nicht aus, um in diese Bereiche einzudringen.

Die Vorhersage, dass ein Aufbringen der Moleküle im Verhältnis 1:2 (CuPc zu PTCDA) in einem Übergewicht an MM-Phase bzw. Typ B-Phase resultiert, lässt sich nicht bestätigen. Die Typ C-Phase mit einem Molekülverhältnis von 1:3 bzw. die reine CuPc-Phase machen einen deutlichen Anteil an der Gesamtfläche aus.

Die Bedeckung liegt insgesamt deutlich unterhalb einer geschlossenen Lage. Ausgehend von diesen Angaben wären 62 % der Oberfläche mit Molekülen bedeckt. Das bestätigt auch das STM-Bild: 37 % konnten weder den Mischphasen noch einer reinen CuPc- oder PTCDA-Phase zugeordnet werden. In diesen Bereichen erscheint das STM-Bild fast ohne Korrugation. Die Bereiche sind allerdings grieselig, und man kann auch gewisse Linien im Übersichtsscan erkennen, die einen Abstand von 15 nm haben. Beides lässt darauf schließen, dass diese Bereiche zumindest teilweise mit einem 2D-Molekülgas belegt sind. Die Moleküldichte in dieser Phase dürfte gegenüber den kompakten Phasen allerdings mindestens um einen Faktor zehn kleiner sein. Das Molekülgas spielt also bei der Gesamtbedeckung keine wesentliche Rolle.

Entgegen der Erwartung zeigt Abbildung 5.13, dass sich bei einem größeren Angebot an CuPc der Anteil der reinen CuPc-Phase oder der Typ A-Phase nicht erhöht. Die dargestellte Probe wurde mit ca. 0,43 Monolagen CuPc und 0,36 Monolagen PTCDA belegt. Leider lassen sich hier keine größeren Probenbereiche auswerten, da zum Zeitpunkt der Messung die Messsoftware nicht mehr Punkte aufnehmen konnte. Die ausgewerteten Flächenanteile entsprechen also nur einer Stichprobe.

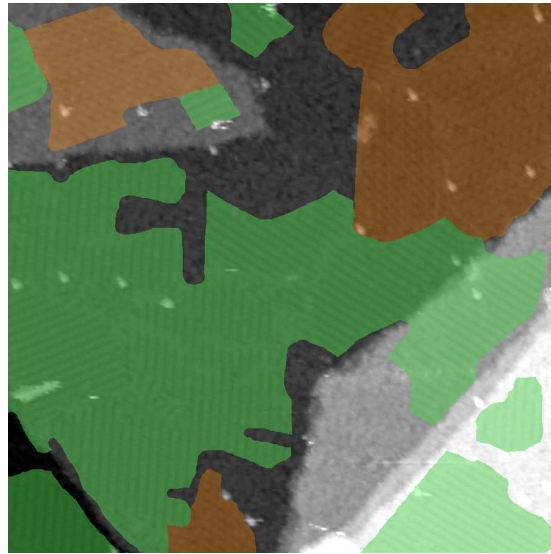


Abbildung 5.13: Cu(111) mit verschiedenen Mischphasen. Der Probenoberfläche wurden zuerst 0,43 Monolagen CuPc und dann 0,36 Monolagen PTCDA angeboten. Der dargestellte Bereich ist $170 \text{ nm} \times 180 \text{ nm}$ groß. Die Tunnelspannung lag bei $U_{Bias} = 2,0 \text{ V}$, der Tunnelstrom bei $I_{Tunnel} = 2,4 \text{ pA}$. Die Farbkodierung entspricht der Abbildung 5.11. 20,6 % der Oberfläche sind mit den komplexen Phasen bedeckt. Auf die MM-Phase entfällt ein Flächenanteil von 46,3 %.

Bei der Auswertung der Abbildung 5.13 fällt auf, dass die Probe insgesamt mehr oder weniger komplett bedeckt zu sein scheint, obwohl die nominelle Bedeckung bei ca. $0,79 \pm 0,08$ Monolagen liegt. Der Fehler bei der Mengenangabe wurde hier mit zehn Prozent abgeschätzt. Im Gegensatz zu der zuvor diskutierten Probe finden sich hier viele ungeordnete Bereiche. Sie machen in der Summe etwa 33 % des Bildes aus. Außerdem sind die geordneten Bereiche viel kleiner. War es zuvor so, dass die Terrassen mit wenigen homogenen Domänen belegt waren, finden sich jetzt häufige Domänengrenzen auf den Terrassen. Insgesamt scheint die Keimdichte bei der Ausbildung der geordneten Bereiche also höher gewesen zu sein.

Entgegen der Intuition ist trotz Erhöhung des CuPc-Anteils auf der Probe keine reine CuPc-Phase mehr beobachtet worden. Stattdessen dominiert die MM-Phase mit 46% die Oberfläche. Die komplexen Phasen machen nur noch etwa 21 % aus.

Der Vergleich der beiden Proben aus Abbildung 5.11 und 5.13 lässt den Schluss zu, dass nicht nur das globale Verhältnis von CuPc- zu PTCDA-Molekülen für die Verteilung der verschiedenen Phasen auf der Probe ausschlaggebend ist. Bei höherer Gesamtbedeckung wird diejenige Phase bevorzugt, die die höchste Moleküldichte hat – in diesem Fall die MM-Phase. Die Auswertung weiterer Proben hat diesen Trend bestätigt.

5.1.4 Spektroskopie

Im Verlauf der verschiedenen Messreihen wurde immer wieder Tunnel-spektroskopie-Messungen an dem Mischsystem CuPc/PTCDA durchgeführt. Dabei konnten die spektroskopischen Methoden systematisch erweitert werden. Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen den Fortschritt in der Tunnel-spektroskopie an dem konkreten Experiment. Da die Messungen nur sehr punktuell gelangen, stellen sie keine systematische Untersuchung der Mischschichten mit den Methoden der Tunnelspektroskopie dar. Sie zeigen aber bereits wichtige Trends auf.

Die einfachste Art, spektroskopische Informationen über die Probenoberfläche zu erhalten, zeigt die Abbildung 5.14. Hierbei wurde während der Bildaufnahme die Tunnelspannung sprunghaft verändert. Das Bild zeigt die MM-Phase. Bei einer Tunnelspannung von $U_{Bias} = -0,9V$ sind die beiden Moleküle deutlich zu unterscheiden: Die CuPcs erscheinen als runde Erhöhung. Etwas höher und länglich werden dagegen die PTCDAs abgebildet.

Setzt man die Tunnelspannung auf einen Wert von $U_{Bias} = -1,2 V$, was in der Mitte der Abbildung 5.14 geschehen ist, so treten nur noch die CuPcs als runde Erhöhung in Erscheinung. Der Beitrag der PTCDA-Moleküle zur Korrugation ist vernachlässigbar. Insgesamt liegt der untere Teil des Bildes gut 2 nm höher als der obere. Zur Optimierung des Kontrasts wurde an der Position der weißen Linie eine entsprechende Stufe abgezogen.

Innerhalb des Bildes kann man außerdem eine Fehllinie beobachten: Normalerweise befindet sich zwischen den CuPc-Reihen eine Doppelreihe PTCDA. Die in Abbildung 5.14 gestrichelt dargestellte Linie markiert nun eine einfache PTCDA-Reihe. Es ist deutlich zu sehen, dass diese Reihe über den Spannungssprung fortgesetzt wird. Dies ist eine wichtige Beobachtung, da damit ausgeschlossen werden kann, dass bei dem Wechsel der Tunnelspannung plötzlich ein anderer Bereich der Probe abgebildet wird. Eine Ursache hätte hierfür eine so genannte Doppelspitze sein können. Dabei kann je nach

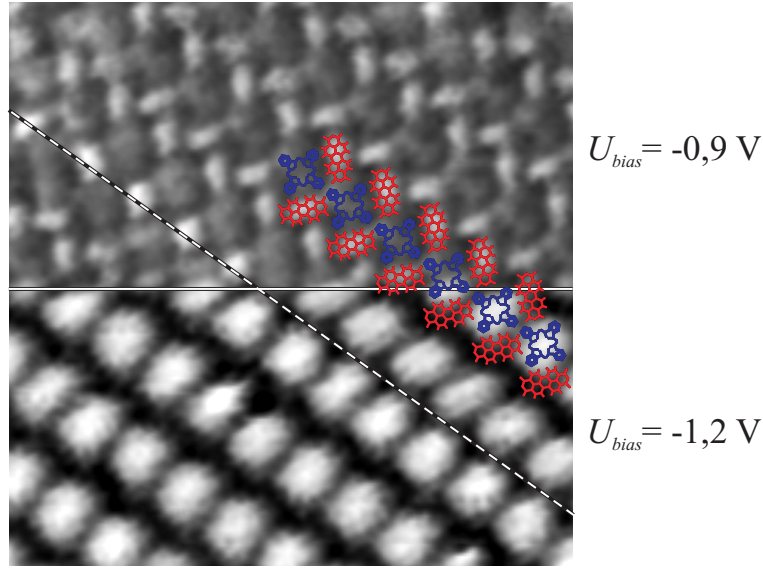


Abbildung 5.14: Spannungsabhängige STM-Topografie der MM-Phase. Das Bild hat eine Größe von $17,5 \text{ nm} \times 17,5 \text{ nm}$. Der Tunnelstrom wurde auf $I_{Tunnel} = 2,5 \text{ pA}$ geregelt. In der Mitte des Bildes wurde die Tunnelspannung von $U_{Bias} = -0,9 \text{ V}$ auf $-1,2 \text{ V}$ gesetzt. Die hiermit verbundene Stufe in der Topografie wurde durch einen Linienabzug beseitigt. Unterhalb der gestrichelten Linie befindet sich nur eine einfache PTCDA-Reihe.

Abstand zwischen Probe und Spitze ein weiterer Bereich der Spitze (und damit auch der Probe) einen signifikanten Beitrag zum Tunnelstrom liefern.

Die Abbildung 5.14 lässt sich so interpretieren, dass bei $-0,9 \text{ V}$ beide Moleküle einen ähnlichen Beitrag zum Tunnelstrom liefern. Dieser lässt sich gemäß Gleichung (2.12) aus Kapitel 2.1.2 wie folgt als Integral über die jeweilige Zustandsdichte ρ_{Probe} der Probe multipliziert mit der vom Abstand Spitze-Probe abhängigen Tunnelwahrscheinlichkeit T schreiben :

$$I_{Tunnel} \propto \int_0^{eU_{Bias}} \rho_{Probe}(E) \cdot T(E, eU_{Bias}) dE \quad (5.1)$$

Die Grenzen der Integration sind dabei durch 0 eV und eU_{Bias} geben. Verringert man die Tunnelspannung U_{Bias} auf $-1,2 \text{ V}$, so steigt der Beitrag des CuPc zum Tunnelstrom I_{Tunnel} . Da die Tunnelwahrscheinlichkeit T in erster Näherung nicht von der Tunnelspannung abhängt, sondern nur eine exponentielle Abstandsabhängigkeit darstellt, kann man folgern, dass die Zustandsdichte ρ_{CuPc} im Intervall $-0,9 \text{ V} \dots -1,2 \text{ V}$ höher sein muss als die des PTCDAs.

Diese Aussagen lassen sich besser quantifizieren, wenn man das

dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal simultan zur Topografie aufnimmt. Details der Messung wurden bereits in Kapitel 4.1.2 erläutert. Das Bild 5.15 zeigt ein Beispiel hierfür. Sowohl in der Topografie als auch in dem simultan aufgenommenen dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Mapping lassen sich die verschiedenen Moleküle innerhalb der MM-Phase unterscheiden. Erfolgt die Unterscheidung im Fall der Topografie allein aufgrund der Geometrie der Moleküle – CuPc ist quadratisch, PTCDA länglich – zeigt sich im Spektroskopie-Bild ein energetischer Unterschied: Die CuPc-Moleküle haben bei einer Tunnelspannung von -2,1 V eine höhere Zustandsdichte und erscheinen daher in der dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Karte heller als die PTCDAs. Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, die im Zusammenhang mit der Diskussion der Abbildung 5.14 geäußert wurde.

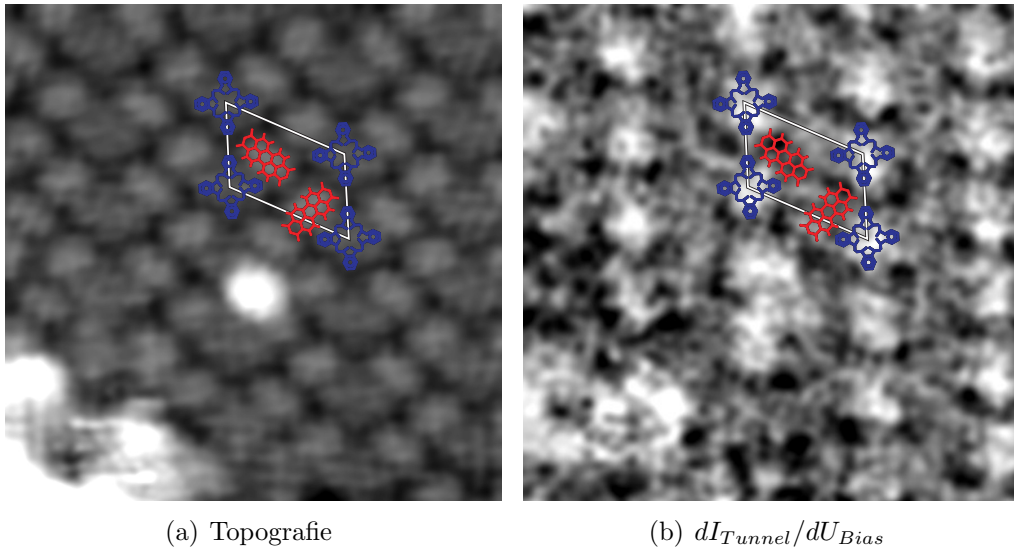


Abbildung 5.15: Das Topografie-Bild (a) zeigt die MM-Phase. Das Bild hat eine Größe von $11,5 \text{ nm} \times 11,5 \text{ nm}$. Die Tunnelparameter sind $U_{Bias} = -2,1 \text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 9,9 \text{ pA}$. Angedeutet ist die Lage der Moleküle innerhalb der Einheitszelle. (b) Simultan aufgenommenes dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal. Die Tunnelspannung wurde mit einer Frequenz von $f = 3,2 \text{ kHz}$ und einer Amplitude von $U_{Mod} = 40 \text{ mV}$ moduliert.

Trotz des hohen Rauschens im dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal lassen sich hier Minima zwischen den Molekülen ausmachen. Diese fallen fast mit den Dianhydridgruppen der PTCDAs zusammen, die auf die CuPc-Moleküle zeigen. Zwischen den PTCDAs selbst, die jeweils zwischen den CuPc-Reihen liegen, ist das dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal nahezu konstant. Dies ist ein Hinweis auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen PTCDA-PTCDA und CuPc-PTCDA.

Die wohl meisten Informationen erhält man, wenn man komplette Strom-Spannungskennlinien⁴ aufnimmt. Dabei hält man die Abstandregelung an, während man den Tunnelstrom I_{Tunnel} als Funktion der Tunnelspannung U_{Bias} detektiert. Insbesondere für die Mischsysteme ist hier eine entsprechende Ortsauflösung wichtig. Dabei erscheint es sinnvoll, während der Bildaufnahme in jedem Punkt eine Strom-Spannungskennlinie aufzunehmen. Aus diesen so genannten CITS-Daten⁵ lassen sich dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Karten und einzelne Kennlinien extrahieren. Damit kann man nicht nur die Zustandsdichte für einen festen Wert der Tunnelspannung, sondern für ein ganzes Intervall berechnen. Dies ist ein klarer Vorteil gegenüber dem zuvor diskutierten dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Mapping mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers, das nur für einen festen Wert der Tunnelspannung möglich war.

Insgesamt stellt dieser Messmodus eine hohe Anforderung an die Stabilität des Experiments. Dabei darf die Drift nicht zu groß sein, da der Regelkreis für jedes Spektrum deaktiviert wird. Im schlimmsten Fall driftet die Spitze während der Aufnahme der Kennlinien in die Probe, was die Probe lokal zerstört. Da die Aufnahme der Spektren selbst einige 100ms dauert, muss die Messung sehr langsam erfolgen. Tritt während der Messung thermische Drift auf, so ist das STM-Bild entsprechend stark verzerrt. In diesem Sinne ist die simultane Aufnahme der Topografie und der Spektroskopie zwingend. Zur Minimierung der Drift verwendet man daher meist ein Tieftemperatur-STM.

Aber auch die Probe muss eine gewisse Stabilität aufweisen. Es dürfen durch die Variation der Tunnelspannung keine Veränderungen an Probe und Spitze auftreten. Dies führt unweigerlich zu Diskontinuitäten innerhalb der Tunnelspektren. Auch hier verbessert ein Kühlen der Probe die Qualität der Daten.

Aus oben genannten Gründen wurde darauf verzichtet, in jedem Topografiemesspunkt eine Strom-Spannungskennlinie aufzunehmen. Stattdessen wurden diese Spektren entlang zweier Linien im Topografiebild aufgenommen. Die Abbildung 5.16 zeigt ein Beispiel. Der Tunnelstrom wurde hier farblich kodiert, so dass die Spektren räumlich korreliert dargestellt werden können.

Die Bereiche mit negativer Tunnelspannung zeigen eine deutliche räumliche Modulation, die mit der simultan abgebildeten Topografie übereinstimmt. Für die positiven Tunnelspannungen ist dies nicht zu erwarten, da die Topografie mit einer positiven Tunnelspannung aufgenommen wurde. Ist die Regelung gut eingestellt, sollten sich alle Spektren im Bereich von $U_{Bias} =$

⁴In der englischsprachigen Literatur wird dies als *IV spectroscopy* bezeichnet.

⁵Die Abkürzung CITS steht dabei für *current imaging tunneling spectroscopy*.

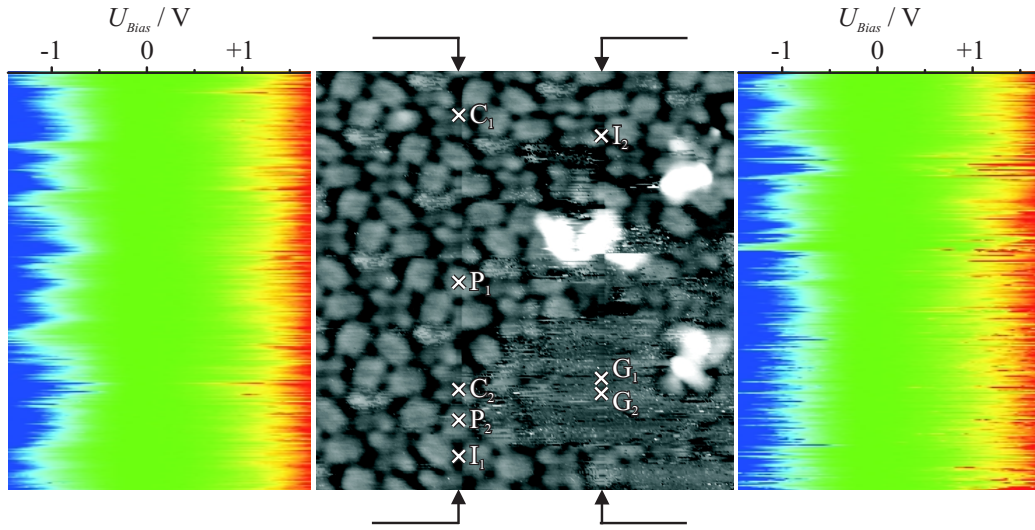


Abbildung 5.16: Die Topografie in der Mitte wurde mit $U_{Bias} = +1,7$ V und $I_{Tunnel} = 20$ pA aufgenommen. Der gezeigte Bereich ist $12,5\text{ nm} \times 12,5\text{ nm}$ groß. Innerhalb zweier mit Pfeilen markierten vertikaler Linien wurden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Die Daten werden als Falschfarbenbild (mit linearer Skala) jeweils an den beiden Seiten der Topografie dargestellt. Ein negativer Tunnelstrom ist blau dargestellt, ein positiver rot.

$+1,7\text{ V}$ und $I_{Tunnel} = 20$ pA schneiden. Die tatsächliche Variation der Spektren ist zu klein, um in der Falschfarbendarstellung sichtbar zu sein.

Eine detailliertere Darstellung der Spektren bietet die Abbildung 5.17. Hierzu wurden aus der Abbildung 5.16 an den markierten Positionen einzelne Spektren extrahiert. Bereiche, die direkt über einem Molekül ($C_{1/2}$ und $P_{1/2}$) liegen, sind bei gleicher negativer Tunnelspannung durch einen größeren Tunnelstrom geprägt als der Raum zwischen den Molekülen (I_1 und I_2). Die Spektren an den Punkten I_1 und I_2 sind insgesamt deutlich flacher. Dies erklärt im Wesentlichen die beobachtete Modulation innerhalb der Falschfarbendarstellung 5.16. Eine geringe Zustandsdichte zwischen den Molekülen (bei negativer Tunnelspannung) zeigte aber auch schon das dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Signal in Abbildung 5.15. Qualitativ lassen sich auch hier die Übergänge PTCDA-PTCDA (siehe I_1) und PTCDA-CuPc (siehe I_2) unterscheiden.

Da die Unterschiede zwischen den Spektren, die mit den Buchstaben C ($\hat{=}$ CuPc), G ($\hat{=}$ Molekülgas) und P ($\hat{=}$ PTCDA) gekennzeichnet wurden, innerhalb des Signalrauschens liegen, wurden Spektren über äquivalente Bereiche gemittelt. Die Mittelung erfolgte über 24 (CuPc), 25 (PTCDA) bzw. 82 (Molekülgas) Einzelspektren. Dabei wurde insbesondere bei den Kennlinien des CuPc und des PTCDA darauf geachtet, dass die Spektren keine Ausreißer

enthielten. Diese treten dann auf, wenn ein diffundierendes Molekül mit dem Tunnelgap wechselwirkt. Dies führt wegen der deaktivierten Regelung zu einem charakteristischen Sprung im Tunnelstrom. Die Abbildung 5.18 zeigt das Ergebnis der Mittelung.

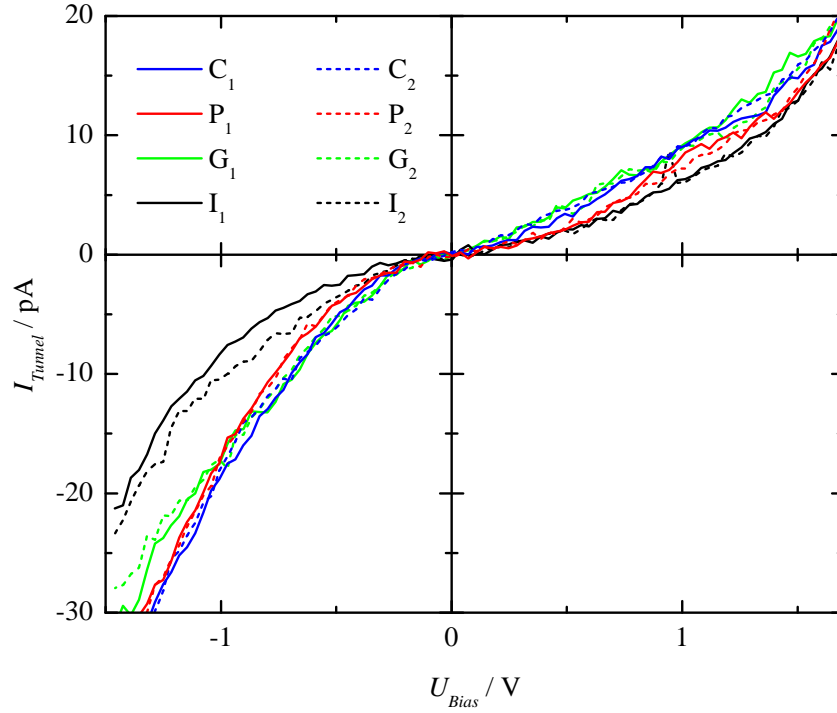


Abbildung 5.17: Dargestellt sind Einzelspektren aus Abbildung 5.16: Die Punkte $C_{1,2}$ wurden über einem CuPc gemessen, $P_{1,2}$ über einem PTCDA und $I_{1,2}$ zwischen zwei Molekülen. Die beiden Punkte G_1 und G_2 entsprechen dem nicht strukturierten Bereich des Bildes unten rechts.

Die gemittelten Kennlinien zeigen einen klaren Unterschied zwischen den Spektren, die über einem CuPc- bzw. über einem PTCDA-Molekül aufgenommen wurden: Die CuPc-Kennlinie verläuft deutlich steiler. Allerdings zeigen beide Moleküle kein eindeutig halbleitendes Verhalten. Insbesondere konnte mit den vorliegenden Messungen an einer ersten Lage des Mischsystems CuPc-PTCDA keine Bandlücke festgestellt werden. Im Bereich von $U_{Bias} = -0,3 \text{ V} \dots +0,3 \text{ V}$ sind die Kennlinien durch eine ohmsche Charakteristik geprägt. Dies wurde auch schon für die erste Lage CuPc auf Ag(111) von Grand *et al.* [69] beobachtet. Die halbleitenden Eigenschaften treten erst

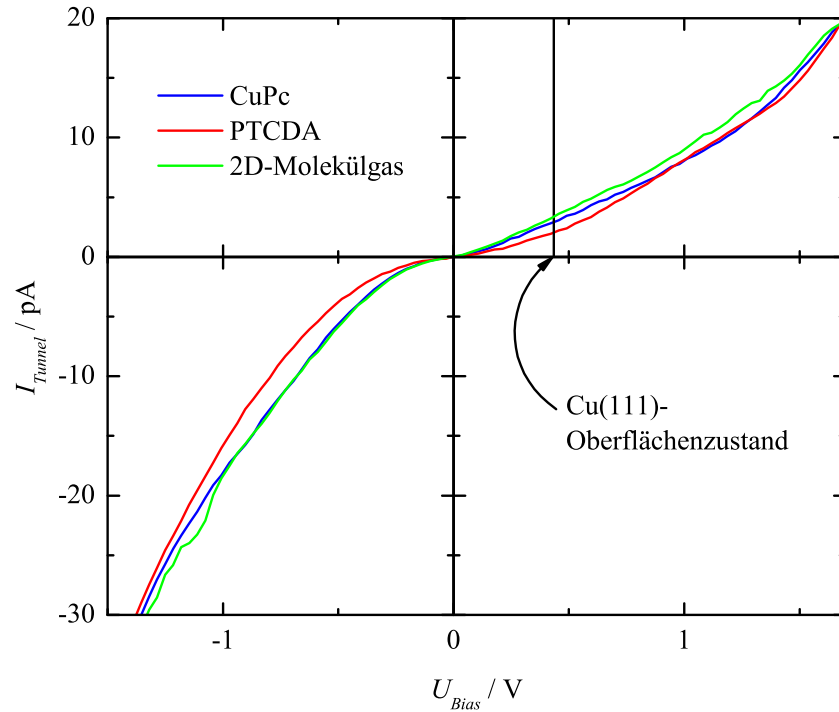


Abbildung 5.18: Aus Abbildung 5.16 durch Mittelung gewonnene Strom-Spannungskennlinien für CuPc (blau) und PTCDA (rot) auf Cu(111). In grün dargestellt ist eine Kurve, die über den mit G gekennzeichneten Bereich gemittelt wurde.

für dickere Schichten auf. Für die homogenen PTCDA-Schichten (siehe Kapitel 4.1.2) konnte bereits zuvor gezeigt werden, dass sich die elektronische Struktur von der ersten zur zweiten Lage ändert.

Ein besonderes Interesse gilt nun der in Abbildung 5.18 grün dargestellten Kennlinie. Hier wurden die Spektren über den Bereich G, der sich unten rechts in Abbildung 5.16 befindet, zusammengefasst. In der Topografie ist diese Region stark gestört und zeigt keine Struktur. Dies weist auf diffundierende Moleküle hin, die ein zweidimensionales Molekülgas bilden. Die zugehörige Kennlinie weist eine große Ähnlichkeit zur Kennlinie des CuPcs auf; der Verlauf ist für negative Spannungen bis -1 V sogar identisch. Es ist also zu vermuten, dass CuPc-Moleküle, die nicht in der Matrix der Mischphase gebunden sind, das Molekülgas bilden. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon in Kapitel 4.2 gemacht.

Die Interpretation der Spektren ist schwierig. Der ohmsche Anteil der Kennlinien lässt sich naiv auf das metallische Substrat zurückführen. Die saubere Kuperoberfläche besitzt aber einen Oberflächenzustand im Bereich von 434 meV (Kapitel 3.1, Abbildung 3.2 bzw. Referenz [32]). Forster und Koautoren [34] haben durch ihre UPS-Messungen gezeigt, dass der Oberflächenzustand durch Adsorbate (Edelgase) in Richtung Fermi-Energie um bis zu 140 meV (Xenon) verschoben wird. Die Wechselwirkung mit den organischen Adsorbaten dürfte den gleichen Effekt haben. Man würde daher im Intervall $U_{Bias} = 0 \text{ V} \dots +0,43 \text{ V}$ ein Abknicken der Kennlinie erwarten. Der Verlauf der Kennlinien ist hier nicht eindeutig.

Insbesondere sollte die Auftragung der Kennlinien als normierte differentielle Leitfähigkeit ($\frac{U_{Bias}}{I_{Tunnel}} \frac{dI_{Tunnel}}{dU_{Bias}}$, siehe Kapitel 2.1.3) den Oberflächenzustand als eindeutigen Peak im Spektrum zeigen. Die Abbildung 3.2 in Kapitel 3.1 zeigt hierfür ein Beispiel. Für das untersuchte System konnten zwar in dem fraglichen Bereich verschiedene Maxima festgestellt werden, allerdings waren sie in den verschiedenen Kennlinien nicht reproduzierbar. Deswegen wird hier auf eine Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Die Tatsache, dass die Auswertung der normierten differentiellen Leitfähigkeit keine brauchbaren Ergebnisse liefert, lässt sich unter anderem darauf zurückführen, dass die Ableitung numerisch bestimmt wurde und die Normierung gerade im Bereich um $U_{Bias} = 0 \text{ V}$ durch kleinste Störungen (Offset, Sprung) Artefakte produziert. Qualitativ besser sind die Ergebnisse, wenn man die Ableitung direkt mit einem Lock-In-Verstärker misst, wie dies auch in Referenz [32] geschehen ist. Da dies mit einer Verlängerung der Messzeit verbunden ist, die nicht mit der Driftstabilität des experimentellen Aufbaus vereinbar ist, ist dies nicht geschehen.

Ein weiterer Grund dafür, dass die Auftragung der normierten differentiell Leitfähigkeit kein eindeutiges Ergebnis liefert, ist, dass die lokale Zustandsdichte der Moleküle tatsächlich variiert. Dabei ist eine Variation zwischen den einzelnen Molekülen der Einheitszelle denkbar. Hierbei beeinflusst die lokale Umgebung der Moleküle deren elektronische Struktur. Für die in Abbildung 5.16 dargestellte komplexe Mischphase bedeutet dies konkret, dass die insgesamt sechs Moleküle (zwei CuPc und vier PTCDA) alle eine lokal unterschiedliche Umgebung haben. Bei der dargestellten Topografie kommt noch hinzu, dass es innerhalb der Mischphase viele Fehlstellen gibt. Leider reicht die Datendichte (≈ 10 Spektren pro Molekül) für eine differenzierte Aussage diesbezüglich nicht aus.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit geht der Fragestellung nach, wie Moleküle in heterogenen Schichten miteinander wechselwirken. Zur Vorbereitung der eigentlichen Experimente wurden zunächst homogene Schichten von PTCDA und CuPc auf Cu(111) eingehend mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) charakterisiert. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden mehrere Mischphasen CuPc/PTCDA präpariert und untersucht.

6.1.1 PTCDA auf Cu(111)

Das Wachstum von PTCDA auf Cu(111) wurde für Bedeckungen unterhalb einer Monolage bis hin zu 15 Lagen untersucht. In Übereinstimmung mit STM-Messungen konnte durch Thermo-Desorptionsmessungen eine verlässliche Kalibrierung der Aufdampfquelle durchgeführt werden. Weiterhin zeigten die TDS-Messungen, dass die Moleküle der ersten Lage nicht (intakt) desorbieren. Demgegenüber desorbieren die Moleküle der zweiten und höheren Lagen sehr wohl als intakte Moleküle.

Die Moleküle der zweiten Lage erzeugen einen charakteristischen Peak nullter Ordnung im Desorptionsspektrum. Da der Kurvenverlauf bei zunehmender Bedeckung ein Sättigungsverhalten zeigt, entspricht er einer geschlossenen Lage und konnte zur Mengenkalisierung eingesetzt werden. Außerdem ließ sich aus seinem Verlauf die Aktivierungsenergie für die Desorption dieser Lage zu 2,35 eV bestimmen. Hierzu wurde ein entsprechendes Auswertungsverfahren weiterentwickelt und auf seine Zuverlässigkeit getestet.

Für die dritte und die höheren Lagen wurde ein gemeinsamer Peak im Thermo-Desorptionsspektrum gefunden. Die Kurvencharakteristik entspricht

auch hier einem Prozess nullter Ordnung. Die Aktivierungsenergie wurde zu 2,20 eV bestimmt.

Ist die Cu(111)-Oberfläche mit mehr als vier Monolagen bedeckt, trat in den Thermo-Desorptionsspektren ein weiteres Signal auf. Der Kurvenverlauf konnte durch eine Desorptionsordnung $2/3$ angenähert werden.

Die Anteile der ersten desorbierende Lage, der Multilage sowie des dritten Signals im Thermo-Desorptionsspektrum wurden innerhalb eines Modells erklärt. Die Grundlage hierfür bildet die Annahme, dass das dritte Signal in den Spektren auf die Desorption von Kristallit-Oberflächen zurück geht. Die numerische Simulation der Spektren ließ dabei Rückschlüsse auf die Anzahl und Größe der Kristallite zu.

Die Existenz dieser Nanokristallite konnte durch STM-Messungen bestätigt werden. Die Kristallite treten dabei erst nach einem Heizen der Probe auf. Die maximale Temperatur der Heizrampe ist dabei so zu wählen, dass sie im Bereich der einsetzenden Desorption der Multilage liegt.

Zwei PTCDA-Nanokristallite auf Cu(111) konnten mit molekularer Auflösung abgebildet werden. Die Kristallite sind schichtweise aufgebaut. Die Struktur innerhalb der Schichten hat Ähnlichkeit mit der *herringbone*-Anordnung der Moleküle in der (102)-Ebene der beiden Festkörpermodifikationen (α - und β -Phase). Ein Triangulationsverfahren wurde entwickelt und angewendet, um aus den Bildern mit molekularer Auflösung der Kristallit-Flanken die Verschiebung der Lagen zueinander zu bestimmen. Ein Kristallit auf Cu(111) zeigte einen Lagenversatz, der typisch für die α -Phase ist. Der zweite Kristallit auf Cu(111) zeigte eine Verschiebung, die weder der α - noch der β -Phase zugeordnet werden kann. Auf Cu(110) und Au(111) wurden weitere Kristallite untersucht. Hierbei wurden sowohl Kristallite nachgewiesen, die eine Verschiebung entsprechend der Festkörperphase zeigen, als auch solche, die keine oder eine deutlich abweichende Verschiebung hierzu zeigen.

Die Strukturen der ersten Lage von PTCDA auf Cu(111) wurden mittels STM aufgeklärt. Es konnten hierbei zwei Strukturen unterschieden werden. Beide zeigen innerhalb der Einheitszelle eine *herringbone*-Anordnung, d.h. die Einheitszelle enthält zwei Moleküle, die zueinander um ca. 90° gedreht sind. Eine der beiden Phasen („*inline*“) ist eine einfache Überstruktur des Substratgitter. Für die zweite Struktur („ $\pm 11,9^\circ$ “) wurde ein Moiré-Muster im STM-Bild nachgewiesen. Erst die (4×5) -Überstruktur der *herringbone*-Einheitszelle fällt wieder mit dem Substratgitter zusammen. Ausgehend von den Messungen wurden Strukturmodelle für die beiden Einheitszellen entwickelt.

Es gelang die gleichzeitige Abbildung sowohl der ersten also auch der zweiten Lage von PTCDA auf Cu(111) mit intramolekularem Kontrast. Die erste und die zweite Lage ließen sich eindeutig im STM aufgrund ihrer Topografie

unterscheiden. Die zweite Lage zeigt nicht nur eine Verschiebung, sondern auch eine Drehung relativ zur ersten Lage. Für ein und dieselbe Struktur der zweiten Lage konnten verschiedene Moiré-Muster nachgewiesen werden.

Ausgehend von obigen experimentellen Beobachtungen wurde ein Modell der Wechselwirkung zwischen den PTCDA-Molekülen und ihrer Umgebung entworfen. Die PTCDA-Moleküle wechselwirken innerhalb einer Lage aufgrund ihrer inneren Ladungsverteilung. Dies führt zu der für PTCDA typischen *herringbone*-Struktur. Für die erste Monolage gibt es eine starke Wechselwirkung zum Substrat, die die thermische Desorption dieser Lage verhindert. Auch die zweite Lage wird noch von dem Substrat beeinflusst und dient als *wetting layer* für die folgenden Lagen und insbesondere für die Kristallite.

6.1.2 CuPc auf Cu(111)

Mittels TDS-Messungen wurde eine Kalibrierung der Aufdampftrate der CuPc-Quelle vorgenommen. Dabei war es nicht möglich, die erste Lage in Form intakter Moleküle von der Kupferoberfläche zu desorbieren. Für Bedeckungen größer zwei Lagen konnte eine Desorption beobachtet werden. Dabei tritt nur ein Peak im Spektrum auf. Dieser sättigt nicht. Daher konnte die Fläche unter diesem Peak nicht zur Mengenkalkulation verwendet werden. Stattdessen wurde ein Monolagenäquivalent anhand der einsetzenden Desorption bei steigender Anfangsbedeckung festgelegt.

Die STM-Messungen an der Monolage CuPc sind – soweit der Wissensstand des Autors – einmalig. Die STM-Messungen zeigen zwei verschiedene Strukturen. Die Einheitszellen beider Strukturen ist gleich groß und besitzen dieselbe Orientierung zum Kupfersubstrat. Trotzdem zeigen beide Strukturen eine unterschiedliche Korrugation in den STM-Bildern. Diese kann auf eine unterschiedliche Orientierung der Moleküle innerhalb der Einheitszelle zurückgeführt werden. Für beide Phasen wurde keine Moiré-Muster mit dem STM beobachtet. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich in beiden Fällen um einfache Überstrukturen handelt.

Die Einheitszellen sind mit gemessen $90,6 \pm 3^\circ$ nahezu rechtwinklig. Die Länge der Einheitszellenvektoren ist $a = 1,35 \pm 0,07$ nm und $b = 1,44 \pm 0,07$ nm. Die experimentell beobachtete Strukturen sind damit größer als die Werte, die Buchholz und Somorjai [67] aus ihren LEED-Messungen an der ersten Lage CuPc auf Cu(111) hergeleitet haben. Das Modell wurde daraufhin angepasst.

6.1.3 Mischschicht CuPc/PTCDA auf Cu(111)

Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Proben durch organische Molekularstrahlepitaxie präpariert und mit dem STM untersucht, die sowohl CuPc als auch PTCDA in einer Lage enthalten. Die Moleküle wurden dabei nacheinander auf die Cu(111)-Oberfläche aufgebracht. Für das Auftreten von Mischphasen ist die Reihenfolge der Präparation der organischen Moleküle entscheidend: Zuerst muss eine Submonolage CuPc und dann eine Submonolage PTCDA präpariert werden. Bei umgekehrter Reihenfolge wurden keine Mischphasen gefunden.

Für das Mischsystem CuPc/PTCDA auf Cu(111) konnten vier Mischphasen mit dem STM nachgewiesen werden: Die so genannte „MM-Phase“ und drei „komplexe Phasen“ bilden sich in der ersten Lage auf der Kupferoberfläche aus. Die einzelnen Phasen wurden mit intermolekularer Auflösung abgebildet. Dabei konnten die CuPc- und PTCDA-Moleküle innerhalb der Phasen eindeutig identifiziert werden.

Die Elementarzelle der „MM-Phase“ besteht aus einem CuPc- und zwei PTCDA-Molekülen. Die CuPcs bilden Reihen, zwischen denen sich jeweils eine Doppelreihe PTCDA befindet. Die PTCDAs sind dabei innerhalb der Doppelreihen in einer Zickzack-Struktur entsprechend der *herringbone*-Struktur reinen PTCDA-Phasen auf Cu(111) angeordnet. Die komplexen Phasen haben als einen gemeinsamen Baustein eine charakteristische Reihe aus Paaren von CuPc-Molekülen. Daher enthalten alle „komplexen Phasen“ mindestens zwei CuPc-Moleküle. Die Anzahl der PTCDA-Moleküle innerhalb der Einheitszelle ist für die „komplexen Phasen“ mit zwei, vier und sechs unterschiedlich. Für keine der vier Mischphasen wurde ein Moiré-Muster nachgewiesen. Sie entsprechen daher einfachen Überstrukturen. Aus den experimentellen Daten wurden Modelle für die Mischphasen abgeleitet und diskutiert.

Alle untersuchten Proben zeigten ein Gemisch aus den verschiedenen Phasen. In Abhängigkeit des Verhältnisses der aufgetragenen Menge CuPc zu PTCDA wurden die Flächenanteile der verschiedenen Phasen ausgewertet. Hierbei zeigte sich, dass das (lokale) Mischungsverhältnis der molekularen Spezies und die Gesamtbedeckung Einfluss auf die Verteilung der Phasen nehmen.

Zur Aufklärung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen wurden tunnelspektroskopische Messungen an den Mischschichten durchgeführt. Die „MM-Phase“ zeigte einen von der Tunnelspannung abhängigen Kontrast für die verschiedenen Molekülspezies. Messungen der lokalen Zustandsdichte mittels dI_{Tunnel}/dU_{Bias} -Mappings ergaben ebenfalls einen signifikanten Unterschied zwischen CuPc und PTCDA.

Weiterhin wurden ortsabhängige Strom-Spannungskennlinien der Misch-

schichten aufgenommen. Die beiden Moleküle zeigen unterschiedliche Kennlinien. Die Kennlinien für beide Moleküle sind nicht eindeutig halbleitend, sondern zeigen einen ohmschen Anteil. Es konnte keine Bandlücke für die Moleküle in der ersten Monolage nachgewiesen werden. Auf nahezu strukturlosen bzw. gestörten Bereichen der mit einer Mischschicht belegten Oberfläche wurden Spektren gemessen, die die Charakteristik von CuPc-Molekülen haben. Diese werden daher einem 2D-CuPc-Molekülgas zugeschrieben.

6.2 Ausblick

Die erfolgreiche Präparation der CuPc-PTCDA-Mischphasen eröffnet nun ganz neue physikalische Fragestellungen. Vor allem die elektronischen Eigenschaften des Elektronenakzeptor-Donator Systems CuPc-PTCDA dürften für Anwendungen wie Solarzellen von großem Interesse sein. Da sich die Phasen nur lokal und nicht großflächig ausgebildet haben, besteht die Notwendigkeit zur Untersuchung mit lokalen Techniken. Hierzu gehört nicht nur das STM, sondern auch das AFM. Erste Versuche laufen bereits in der Arbeitsgruppe von Christian Loppacher an der TU Dresden, durch Kelvin-Probe-Messungen die Variation der Austrittsarbeit innerhalb eines Mischsystems zu messen. Innerhalb des SFB 616, der angesiedelt an der Universität Duisburg-Essen die „Energiedissipation an Oberflächen“ untersucht, könnte das Mischsystem CuPc/PTCDA bald eine Rolle spielen: Im Projekt C4 sollen mit den Methoden des Non-Contact-AFMs die Reibung an Punktkontakten untersucht werden. Das Mischsystem erlaubt dabei den direkten Vergleich zwischen zwei molekularen Spezies. Dabei kommt den Messungen zu Gute, dass die von den Mischschichten gebildete Matrix in der Größenordnung einiger Nanometer liegt. Eine echte atomare Auflösung ist hier nicht erforderlich.

Da nicht nur eine Mischphase gefunden wurde, besteht nun die Möglichkeit an diesem System beispielhaft die Wechselwirkung der Moleküle untereinander bzw. im Kontext ihrer lokalen Umgebung zu untersuchen. Dabei wird die lokale Tunnelspektroskopie sicherlich eine wesentliche Bedeutung haben. Erste Messungen hierzu wurden ja bereits in dieser Arbeit präsentiert. Allerdings zeigten sie auch die Notwendigkeit, die Messungen mit einem Tieftemperatur-STM durchzuführen. Eine Weiterführung der Experimente soll innerhalb eines neuen DFG-Projektes erfolgen. Ein entsprechender Antrag wurde bereits gestellt.

Das beantragte Projekt sieht dabei auch die Präparation von Zwischenschichten vor, auf die die eigentlichen Mischschichten präpariert werden. Hier bietet sich beispielsweise NaCl an. Das Einbringen der Isolator-Schicht mit einer Dicke von ein bis drei Monolagen erlaubt immer noch STM-Messungen

bei kleinen Strömen. Andererseits schwächt es die Wechselwirkung der organischen Adsorbate mit dem metallischen Substrat. Die Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat führt üblicherweise zu einer Verbreiterung der elektronischen Zustände.

Eine offene Frage ist, ob es möglich ist, dicke Mischschichten zu präparieren. Durch die Schichtdicke hat man wiederum Einfluss auf die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung. Gerade für Anwendungen in elektro-optischen Bauteilen würden dickere Mischschichten (einige Lagen) sicherlich die Effizienz erhöhen. Es bleibt auch noch zu klären, ob sich die Mischschichten auch als Interface zwischen PTCDA- und CuPc-Lagen ausbilden. Diese Unterlage bzw. Deckschicht sind nämlich für die Ladungstrennung bzw. Ladungstransport in einem realen Bauteil unumgänglich.

Die Mischschichten können aber auch für Nanostrukturierung genutzt werden. Hierbei bilden die relativ großen Einheitszellen der Mischphasen eine Vorlage für die Adsorption größerer organischer Moleküle. Damit lassen sich eventuell komplexe Quantensysteme aufbauen.

Aufbauend auf die Ergebnisse dieser Arbeit scheint es sinnvoll auch die Dynamik des Wachstumsprozesses – sowohl der homogenen als auch der heterogenen Schichten – zu betrachten. Das STM kann hier im Prinzip nur Momentaufnahmen der Oberfläche liefern. Gerade für die dicken PTCDA-Schichten wären aber temperaturabhängige Messungen wichtig. Aus ihnen ließen sich wichtige Energiebarrieren für die Diffusion der Moleküle bestimmen. Denkbar wäre es beispielsweise, die Probe vor einem LEED-Schirm langsam aufzuheizen. Die Veränderung der LEED-Musters gäbe dann Aufschluss über das Einsetzen der Kristallitbildung.

Für die Aufklärung der Wechselwirkung der Moleküle mit ihrer Umgebung – in vertikaler Richtung mit dem Substrat, sowie in horizontaler Richtung mit anderen Molekülen – bieten sich Simulationen an, die auf einfachen Kraftfeldern beruhen. Hierbei lassen sich dann gezielt verschiedenen Kraftkomponenten (z.B. elektrostatische Kräfte und van der Waals-Kräfte) ein- und ausschalten. Die Betrachtung eines heterogenen Systems, wie CuPc/PTCDA es ausbildet, ist in diesem Zusammenhang absolutes Neuland.

Literaturverzeichnis

- [1] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich: Scanning tunnelling microscopy. In: *Helvetica Physica Acta* 55 (1982), S. 726–35
- [2] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich ; GERBER, C. ; WAIBE, E.: Tunneling through a controllable vacuum gap. In: *Applied Physics Letters* 40 (1982), S. 178–180
- [3] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich ; GERBER, C. ; WAIBE, E.: (7×7) reconstruction on Si(111) resolved in real space. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 120–123
- [4] BINNIG, Gerd ; ROHRER, Heinrich: Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. In: *Reviews of Modern Physics* 59 (1987), S. 615–25
- [5] GAMOV, G.: Zur Quantentheorie des Atomkerns. In: *Zeitschrift der Physik* 51 (1928), S. 204–212
- [6] GAMOV, G.: The Quantum Theory of Nuclear Disintegration. In: *Nature* 122–123 (1928), S. 805
- [7] GURNEY, R. W. ; CONDON, E. U.: Wave Mechanics and Radioactive Desintegration. In: *Nature* 122 (1928), S. 439
- [8] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 1998–2001
- [9] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B* 31 (1985), S. 805–813
- [10] BARDEEN, John: Tunneling from a Many-Particle Point of View. In: *Physical Review Letters* 6 (1961), S. 57–59

- [11] CHEN, C. J.: Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), S. 448–451
- [12] FEENSTRA, R. M. ; STROSCIO, J. A. ; FEIN, A. P.: Tunneling spectroscopy of the Si(111)(2×1) surface. In: *Surface Science* 181 (1987), S. 295–306
- [13] DRAKOVA, D.: Theoretical modelling of scanning tunnelling microscopy, scanning tunnelling spectroscopy and atomic force microscopy. In: *Reports on Progress in Physics* 64 (2001), S. 205–290
- [14] SAUTET, P. ; JOACHIM, C.: Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. In: *Physical Review B* 38 (1988), S. 12238–12247
- [15] CERDÁ, J. ; VAN HOVE, M. A. ; SAUTET, P. ; SALMERON, M.: Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. 15885–15899
- [16] LIPPEL, P. H. ; WILSON, R. J. ; MILLER, M. D. ; WÖLL, Ch. ; CHIANG, S.: High-Resolution Imaging of Copper-Phthalocyanine by Scanning-Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 62 (1989), S. 171–174
- [17] APKER, L. R.: Surface phenomena useful in vacuum technique. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 40 (1948), S. 846–847
- [18] HENZLER, Martin ; GÖPEL, Wolfgang: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2. durchges. Auflage. B. G. Teubner Stuttgart, 1991
- [19] MASEL, R. I.: *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Wiley New York, 1996
- [20] REDHEAD, P. A.: Thermal Desorption of Gases. In: *Vacuum* 12 (1962), S. 203–211
- [21] SMUTEK, M.: Unified and generalized treatment of thermal desorption data. In: *Vacuum* 24 (1974), S. 173–177
- [22] CARTER, G.: Thermal Resolution of Desorption Energy Spectra. In: *Vacuum* 12 (1962), S. 245–254
- [23] ASADA, Hiromu ; MASUDA, Makihiro: Bilayer model for zero order desorption. In: *Surface Science* 207 (1989), S. 517–524

- [24] GÜNTHER, Christian: *Organische Molekularstrahlepitaxie: Ordnungsprinzipien großer Aromaten auf Schichthalbleitern*, Universität Stuttgart, Fakultät Physik, Dissertation, 1998
- [25] SHIMADA, Toshihiro ; HIROTOSHI, Taira ; KOMA, Atsushi: Thermal desorption measurement of ultrathin epitaxial organic films by optical spectroscopy. In: *Surface Science* 384 (1997), S. 302–307
- [26] GABRIEL, Markus: *Organische Moleküle auf Oberflächen: Untersuchungen mit der Methode der zeitaufgelösten Kurzpulsspektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie*, Universität Essen, Institut für Experimentelle Physik, Dissertation, 2002
- [27] KUNSTMANN, Tobias: *Untersuchung der Adsorption von organischen Molekülen*, Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Physik, Dissertation, 2004
- [28] STÖHR, Meike: *Untersuchung homogener und heterogener Moleküllschichten*, Universität Essen, Institut für Experimentelle Physik, Dissertation, 2002
- [29] WAGNER, Thorsten. *Untersuchung binärer Moleküllschichten*. Diplomarbeit, Universität-GHS Essen. 2000
- [30] ZAHL, Percy ; BIERKANDT, Markus ; SCHRÖDER, Stefan ; KLUST, Andreas: The flexible and modern open source scanning probe microscopy software package GXSM. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 1222–1227
- [31] STRAUMANIS, M. E. ; YU, L. S.: Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu-In alpha phase. In: *Acta Crystallographica Section A* 25 (1969), S. 676
- [32] CROMMIE, M. F. ; LUTZ, C. P. ; EIGLER, D. M.: Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. In: *Nature* 363 (1993), S. 524–527
- [33] GARTLAND, P. O. ; SLAGSVOLD, B. J.: Transition conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper. In: *Physical Review B* 12 (1975), S. 4047–4057
- [34] FORSTER, F. ; NICOLAY, G. ; REINERT, F. ; EHM, D. ; SCHMIDT, S. ; HUFNER, S.: Surface and interface states on adsorbate covered noble metal surfaces. In: *Surface Science* 532–535 (2003), S. 160–165

- [35] PETERSEN, L. ; LAITENBERGER, P. ; LAEGSGAARD, E. ; BESENBACHER, F.: Screening waves from steps and defects on Cu(111) and Au(111) imaged with STM: Contrubition from bulk electron. In: *Physical Review B* 58 (1998), S. 7361–7366
- [36] CLEMENS, Wolfgang ; FIX, Walter: Vom organischen Transistor zum Plastik-Chip. In: *Physik Journal* 2 (2003), S. 31–36
- [37] FALBE, Jürgen (Hrsg.) ; REGITZ, Manfred (Hrsg.): *Römp Lexikon der Chemie*. Version 2. Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1999
- [38] RAIS, Thomas J.: *Transporteigenschaften und spinabhängige Leitfähigkeit in organischen/anorganischen Halbleiterschichtsystemen: GaAs/PTCDA*, Universität Stuttgart, 2. Physikalisches Institut, Dissertation, 2001
- [39] IQBAL, z. ; IVORY, D.-M. ; ECKHARDT, H.: Synthesis, crystal structure and spectroscopy of 3,4-perylene-dicarboxylic monoanhydride. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 158B (1988), S. 337–352
- [40] KAPLAN, Martin L. ; SCHMIDT, Paul. H. ; CHEN, Cheng-Hsuan ; WALSH, Jr. Walter M.: Carbon films with relatively high conductivity. In: *Applied Physics Letters* 36 (1980), S. 867–869
- [41] YU, Chi: *Chemical vapor deposition of polymeric carbon films*, New Jersey Institute of Technology, Masterthesis, 2004
- [42] MURAKAMI, M.: Morphology and polymerization mechanism of one-dimensional graphite polymer, poly-peri-naphthalene. In: *Synthetic Metals* 18 (1987), S. 531–536
- [43] LOVINGER, A. J. ; FORREST, S. R. ; KAPLAN, M. L. ; SCHMIDT, P. H. ; VENKATESAN, T.: Structural and morphological investigation of the development of electrical conductivity in ion-irradiated thin films of an organic material. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), S. 476–482
- [44] MÖBUS, M. ; KARL, N. ; KOBAYASHI, T.: Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates. In: *Journal of Crystal Growth* 116 (1992), S. 495–504
- [45] LEONHARDT, M. ; MAGER, O. ; PORT, H.: Two-component optical spectra in thin PTCDA films due to the coexistence of α - and β -phase. In: *Chemical Physics Letters* 313 (1999), S. 24–30

- [46] OGAWA, Tetsuya ; KUWAMOTO, Kiyoshi ; ISODA, Seiji ; KOBAYASHI, Takashi ; KARL, Norbert: 3,4:9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography. In: *Acta Crystallographica Section B* 55 (1999), S. 123–130
- [47] SCHUERLEIN, T. J. ; ARMSTRONG, N. R.: Formation and characterization of epitaxial phthalocyanine and perylene monolayers and bilayers on Cu(100): Low-energy electron diffraction and thermal desorption mass spectrometry studies. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12 (1994), S. 1992–1997
- [48] HOSHINO, Akitaka ; ISODA, Seiji ; KURATA, Hiroki ; KOBAYASHI, Takashi: Scanning tunneling microscope contrast of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride on graphite and its application to the study of epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 4113–4120
- [49] UMBACH, E. ; GLOCKLER, K. ; SOKOLOWSKI, M.: Surface “architecture” with large organic molecules: interface order and epitaxy. In: *Surface Science* 402–404 (1998), S. 20–31
- [50] KRAUSE, B. ; DÜRR, A. C. ; RITLEY, K. A. ; SCHREIBER, F. ; DOSCH, H. ; SMILGIES, D.: On the coexistence of different polymorphs in organic epitaxy: α and β phase of PTCDA on Ag(111). In: *Applied Surface Science* 175–176 (2001), S. 332–336
- [51] TOERKER, M. ; FRITZ, T. ; PROEHL, H. ; SELLAM, F. ; LEO, K.: Tunneling spectroscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on Au(100). In: *Surface Science* 491 (2001), S. 255–264
- [52] FENTER, P. ; SCHREIBER, F. ; ZHOU, L. ; EISENBERGER, P. ; FORREST, S. R.: In situ studies of morphology, strain, and growth modes of a molecular organic thin film. In: *Physical Review B* 56 (1997), S. 3046–3053
- [53] SCHMITZ-HÜBSCH, T. ; FRITZ, T. ; SELLAM, F. ; STAUB, R. ; LEO, K.: Epitaxial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride on Au(111): A STM and RHEED study. In: *Physical Review B* 55 (1997), S. 7972–7976
- [54] STÖHR, M. ; GABRIEL, M. ; MÖLLER, R.: Investigation of the growth of PTCDA on Cu(110): an STM study. In: *Surface Science* 507–510 (2002), S. 330–334

- [55] TIBA, M. V. ; KURNOSIKOV, O. ; FLIPSE, C. F. J. ; KOOPMANS, B. ; SWAGTEN, H. J. M. ; KOHLHEPP, J. T. ; DE JONGE, W. J. M.: Ordering of organic molecules on passivated reactive substrates: PTCDA on O-p(2×2)-Ni(111). In: *Surface Science* 498 (2002), S. 161–167
- [56] FORREST, S. R. ; KAPLAN, M. L. ; SCHMIDT, P. H.: Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. I. Theory with applications to organic thin films and prototype devices. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), S. 1492–1507
- [57] BULOVIC, V. ; BURROWS, P. E. ; FORREST, S. R. ; CRONIN, J. A. ; THOMPSON, M. E.: Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) I. Spectroscopic properties of thin films and solutions. In: *Chemical Physics* 210 (1996), S. 1–12
- [58] KAHN, A. ; KOCH, N. ; GAO, W.: Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41 (2003), S. 2529–2548
- [59] BULOVIC, V. ; FORREST, S. R.: Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) II. Photocurrent response at low electric fields. In: *Chemical Physics* 210 (1996), S. 13–25
- [60] OSTRICK, J. R. ; DODABALAPUR, A. ; TORSI, L. ; LOVINGER, A. J. ; KWOCK, E. W. ; MILLER, T. M. ; GALVIN, M. ; BERGGREN, M. ; KATZ, H. E.: Conductivity-type anisotropy in molecular solids. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), S. 6804–6808
- [61] LINSTEAD, R.P.: In: *Br. Assoc. Adv. Sci. Rep.* (1933), S. 465
- [62] ROBERTSON, I. M.: In: *Journal of the Chemical Society* (1935), S. 615
- [63] ROBERTSON, I. M.: In: *Journal of the Chemical Society* (1936), S. 1195
- [64] SEMYANNIKOV, P. P. ; BASOVA, T. V. ; GRANKIN, V. M. ; IGUMENOV, I. K.: Vapour pressure of some phthalocyanines. In: *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4 (2000), S. 271–277

- [65] HIESGEN, Renate ; RABISCH, Mathias ; BOTTCHEr, Horst ; MEISNER, Dieter: STM investigation of the growth structure of Cu-phthalocyanine films with submolecular resolution. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61 (2000), S. 73–85
- [66] ERK, P. ; HENGELSBERGA, H. ; HADDOWB, M. F. ; VAN GELDERA, R.: The innovative momentum of crystal engineering. In: *CrystEngComm* 6 (2004), S. 474–483
- [67] BUCHHOLZ, J. C. ; SOMORJAI, G. A.: The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study. In: *Journal of Chemical Physics* 66 (1977), S. 573–580
- [68] SAUTET, P. ; JOACHIM, C. ; L., Bocquet M. ; SAMERON, M.: STM image calculation for adsorbate recognition. In: *Annales de Chimie France* 17 (1992), S. 217–227
- [69] GRAND, J.-Y. ; KUNSTMANN, T. ; HOFFMANN, D. ; HAAS, A. ; DIETSCH, M. ; SEIFRITZ, J. ; MÖLLER, R.: Epitaxial growth of copper phthalocyanine monolayers on Ag(111). In: *Surface Science* 366 (1996), S. 403–414
- [70] MÖLLER, R. ; COENEN, R. ; ESSLINGER, A. ; KOSLOWSKI, B.: The topography of isolated molecules of copper-phthalocyanine adsorbed on GaAs(110). In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8 (1990), S. 659–660
- [71] HIPPS, K.W. ; LU, X. ; WANG, X.D. ; MAZUR, U.: Metal d-Orbital Occupation-Dependent Images in the Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), S. 11207–11210
- [72] CHIZHOV, I. ; SCOLES, G. ; KAHN, A.: The Influence of Steps on the Orientation of Copper Phthalocyanine Monolayers on Au(111). In: *Langmuir* 16 (2000), S. 4358–4361
- [73] UENO, Nobuo ; SUGITA, Kazuyuki ; SHINMURA, Tadashi: Parabolic dispersion and effective mass of hot electrons in oriented thin films of copper phthalocyanine determined by means of low-energy-electron transmission. In: *Physical Review B* 44 (1991), S. 6472–6476

- [74] HILL, I. G. ; MILLIRON, D. ; SCHWARTZ, J. ; KAHN, A.: Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties. In: *Applied Surface Science* 166 (2000), S. 354–362
- [75] SCHWIEGER, T. ; PEISERT, H. ; GOLDEN, M. S. ; KNUPFER, M. ; FINK, J.: Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 155207
- [76] BAO, Zhenan ; LOVINGER, Andrew J. ; DODABALAPUR, Ananth: Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. In: *Applied Physics Letters* 69 (1996), S. 3066–3068
- [77] KILIAN, L. ; UMBACH, E. ; SOKOLOWSKI, M.: Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Ag(111). In: *Surface Science* 573 (2004), S. 359–378
- [78] HABENSCHADEN, E. ; KUPPERS, J.: Evaluation of flash desorption spectra. In: *Surface Science* 138 (1984), S. L147–L150
- [79] GLÖCKLER, K. ; SEIDEL, C. ; SOUKOPP, A. ; SOKOLOWSKI, M. ; UMBACH, E. ; BOHRINGER, M. ; BERNDT, R. ; SCHNEIDER, W. D.: Highly ordered structures and submolecular scanning tunnelling microscopy contrast of PTCDA and DM-PBDCI monolayers on Ag(111) and Ag(110). In: *Surface Science* 405 (1998), S. 1–20
- [80] EREMTCHENKO, M. ; SCHAEFER, J. A. ; TAUTZ, F. S.: Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. In: *Nature* 425 (2003), S. 602–605
- [81] HOOKS, D. E. ; FRITZ, T. ; WARD, M. D.: Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates. In: *Advanced Materials* 13 (2001), S. 227–241
- [82] GABRIEL, M. ; STÖHR, M. ; MÖLLER, R.: Growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110) studied by STM. In: *Applied Physics A* 74 (2002), S. 303–305
- [83] CHIZHOV, I. ; KAHN, A. ; SCOLES, G.: Initial growth of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study. In: *Journal of Crystal Growth* 208 (2000), S. 449–458

- [84] SWARBRICK, J.C. ; MA, J. ; THEOBALD, J.A. ; OXTOBY, N.S. ; O'SHEA, J.N. ; CHAMPNESS, N.R. ; BETON, P.H.: Square, Hexagonal, and Row Phases of PTCDA and PTCDI on Ag-Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 12167–12174
- [85] STÖHR, M. ; GABRIEL, M. ; MÖLLER, R.: Analysis of the three-dimensional structure of a small crystallite by scanning tunneling microscopy: Multilayer films of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110). In: *Europhysics Letters* 59 (2002), S. 423–429
- [86] BANNANI, Amin. *Untersuchung mehrlagiger Molekülschichten*. Diplomarbeit, Universität Essen. 2002
- [87] BOBISCH, Christian. *Untersuchung heterogener Molekülschichten*. Diplomarbeit, Universität Essen. 2002
- [88] KARACUBAN, Hatice. *Untersuchung organischer Molekülschichten mit einem Rastertunnelmikroskop*. Staatsexamensarbeit, Universität Essen. 2003
- [89] WAGNER, Th. ; BANNANI, A. ; BOBISCH, C. ; KARACUBAN, H. ; STÖHR, M. ; GABRIEL, M. ; MÖLLER, R.: Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces. In: *Organic Electronics* 5 (2004), S. 35–43
- [90] CHAN, C. M. ; ARIS, R. ; WEINBERG, W. H.: An analysis of thermal desorption mass spectra. I. In: *Applications of Surface Science* 1 (1978), S. 360–376
- [91] KING, David A.: Thermal desorption from metal surfaces: A review. In: *Surface Science* 47 (1975), S. 384–402
- [92] NIESKENS, D. L. S. ; VAN BAVEL, A. P. ; NIEMANTSVERDRIET, J. W.: The analysis of temperature programmed desorption experiments of systems with lateral interactions; implications of the compensation effect. In: *Surface Science* 546 (2003), S. 159–169
- [93] FINK, R. ; GADOR, D. ; STAHL, U. ; ZOU, Y. ; UMBACH, E.: Substrate-dependent lateral order in naphthalene-tetracarboxylic-dianhydride monolayers. In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 2818–2826

- [94] STAHL, U. ; GADOR, D. ; SOUKOPP, A. ; FINK, R. ; UMBACH, E.: Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study. In: *Surface Science* 414 (1998), S. 423–434
- [95] KARL, N. ; GÜNTHER, Ch.: Structure and Ordering Principles of Ultrathin Organic Molecular Films on Surfaces of Layered Semiconductors Organic-on-Inorganic MBE. In: *Crystal Research and Technology* 34 (1999), S. 243–254
- [96] SCHMIDT, A. ; SCHUERLEIN, T. J. ; COLLINS, G. E. ; ARMSTRONG, N. R.: Ordered Ultrathin Films of Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) and Dimethylperylenebis(dicarboximide) (Me-PTCDI) on Cu(100): Characterization of Structure and Surface Stoichiometry by LEED, TDMS, and XPS. In: *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), S. 11770–11779
- [97] FORREST, S. R. ; ZHANG, Y.: Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films. I. Theory. In: *Physical Review B* 49 (1994), S. 11297–11308
- [98] EHRLICH, Gert ; HUDDA, F. G.: Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. In: *Journal of Chemical Physics* 44 (1966), S. 1039–1049
- [99] SCHWOEBEL, Richard L. ; SHIPSEY, Edward J.: Step Motion on Crystal Surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), S. 3682–3686
- [100] KRAUSE, B. ; DÜRR, A. C. ; RITLEY, K. ; SCHREIBER, F. ; DOSCH, H. ; SMILGIES, D.: Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111). In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 235404
- [101] CHKODA, L. ; SCHNEIDER, M. ; SHKLOVER, V. ; KILIAN, L. ; SOKOLOWSKI, M. ; HESKE, C. ; UMBACH, E.: Temperature-dependent morphology and structure of ordered 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) thin films on Ag(111). In: *Chemical Physics Letters* 371 (2003), S. 548–552
- [102] KRAUSE, B. ; SCHREIBER, F. ; DOSCH, H. ; PIMPINELLI, A. ; SEECK, O. H.: Temperature dependence of the 2D-3D transition in the growth of PTCDA on : A real-time X-ray and kinetic Monte Carlo study. In: *Europhysics Letters* 65 (2004), S. 372–378

- [103] KRAUSE, B. ; DURR, A.C. ; SCHREIBER, F. ; DOSCH, H. ; SEECK, O.H.: Late growth stages and post-growth diffusion in organic epitaxy: PTCDA on Ag(111). In: *Surface Science* 572 (2004), S. 385–395
- [104] FRITZ, T. ; HARA, M. ; KNOLL, W. ; SASABE, H.: STM-investigations on heteroepitaxially grown overlayers of Cu-phthalocyanine on Au(111) surfaces. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 252 (1984), S. 561–570
- [105] STÖHR, M. ; WAGNER, T. ; GABRIEL, M. ; WEYERS, B. ; MÖLLER, R.: Binary Molecular Layers of C₆₀ and Copper Phthalocyanine on Au(111): Self-Organized Nanostructuring. In: *Advanced Functional Materials* 11 (2001), S. 175–178
- [106] STÖHR, M. ; WAGNER, Th. ; GABRIEL, M. ; WEYERS, B. ; MÖLLER, R.: Direct observation of hindered eccentric rotation of an individual molecule: Cu-phthalocyanine on C₆₀. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 33404
- [107] FENDRICH, M. ; WAGNER, Th. ; STOHR, M. ; MOLLER, R.: Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: Experiments and molecular mechanics calculations. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 115433–7
- [108] FENDRICH, Markus. *Wachstum organischer Moleküle auf anorganischen Oberflächen - Rechnungen und Simulationen mit Hilfe empirischer Potentiale*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen. 2005
- [109] BOBISCH, C. ; WAGNER, Th. ; BANNANI, A. ; MOLLER, R.: Ordered binary monolayer composed of two organic molecules: Copper-phthalocyanine and 3,4,9,10-perylene-tetra-carboxylic-dianhydride on Cu(111). In: *The Journal of Chemical Physics* 119 (2003), S. 9804–9808
- [110] OHTANI, H. ; WILSON, R. J. ; CHIANG, S. ; MATE, C. M.: Scanning Tunneling Microscopy Observations of Benzene Molecules on the Rh(111)-(3×3)(C₆H₆+2CO) Surface. In: *Physical Review Letters* 60 (1988), S. 2398–2301
- [111] DE WILD, Michael ; BERNER, Simon ; SUZUKI, Hitoshi ; YANAGI, Hisao ; SCHLETTWEIN, Derck ; IVAN, Stanislav ; BARATOFF, Alexis ; GUENTHERODT, Hans-Joachim ; JUNG, Thomas A.: A Novel Route To Molecular Self-Assembly: Self-Intermixed Monolayer Phases. In: *ChemPhysChem* 10 (2002), S. 881–885

Anhang A

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>atomic force microscope</i>)
CITS	<i>current imaging tunneling spectroscopy</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie (<i>density functional theory</i>)
ESCA	Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse (<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HOPG	<i>highly ordered pyrolytic graphic</i>
IPES	inverse Photoelektronenspektroskopie
LEED	Beugung langsamer Elektronen (<i>low energy electron diffraction</i>)
LUMO	Niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
OMBE	organische Molekularstrahlepitaxie <i>organic molecular beam epitaxy</i>
STM	Rastertunnelmikroskop (<i>scanning tunneling microscope</i>)
STS	Rastertunnelspektroskopie (<i>scanning tunneling spectroscopy</i>)
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie <i>x-ray photoelektron spectroscopy</i>
XRD	Röntgenfeinstruktur (<i>x-ray diffraction</i>)

Anhang B

Naturkonstanten

Boltzmann-Konstante	k_B	=	$1,380662 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
Elementarladung	e	=	$1,6021892 \times 10^{-19} \text{C}$
Planksche Wirkungsquantum	\hbar	=	$1,0545887 \times 10^{-34} \text{Js}$

Lebenslauf

Name: Thorsten Wagner
geboren am: 13.07.1974
Geburtsort: Westerholt jetzt Herten

Schule
1981 – 1985 Elisabeth Grundschule in Herten-Westerholt
1985 – 1994 Städtisches Gymnasium Herten
1994 Allgemeine Hochschulreife

Studium
10/1995 – 08/2000 Studium an der Universität-GHS Essen
in der Fachrichtung Physik (DII)
07/1999 - 07/2000 Diplomarbeit
Lehrstuhl Prof. Dr. Rolf Möller,
Universität-GHS Essen,
Institut für experimentelle Physik,
Thema: „Untersuchung binärer Molekülschichten“
08/2000 Diplom (DII) Physik

Anstellungen
09/2000 – Wissenschaftlicher Mitarbeiter an
der Universität Duisburg-Essen,
Lehrstuhl Prof. Dr. Rolf Möller,
Institut für experimentelle Physik
11/2000 – 05/2001 DAAD Stipendium
Gastaufenthalt an der University of Virginia
in Charlottesville/Virginia (USA)
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Ian Harrison

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfaßt und nur die angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Thorsten Wagner
25. Januar 2006